

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Keemia Instituut

Ove Oll

**1-ETÜÜL-3-METÜÜLIMIDASOOLIUM
TETRAFLUOROBORAADI ADSORPTSIOONI UURIMINE *in situ*
INFRAPUNA SPEKTROELEKTROKEEMIA JA *ab initio*
TIHEDUSFUNKTSIONAALI TEOORIA MEETODITEL
VISMUTI PIIRPINNAL**

Bakalaureusetöö

Juhendaja(d): PhD Vladislav Ivaništšev

PhD Tavo Romann

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2013

Sisukord

1. Sissejuhatus	4
2. Valdkonna ülevaade	5
2.1. Ioonsed vedelikud	5
2.1.2 Toatemperatuursed ioonsed vedelikud	5
2.1.3. Ioonsete vedelike puhtus	5
2.1.4. 1-Etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraat (EMImBF ₄)	6
2.2. Elektrokeemia.....	6
2.2.1. Tsükliline voltamperomeetria (CV)	6
2.2.3. Elektrilise kaksikkihi teooriad	7
2.2.4. Ioonsete vedelike elektrokeemia	8
2.3. <i>in situ</i> spektroeletrokeemia.....	8
2.3.1. Infrapuna-spektroskoopia	8
2.3.2. Infrapuna-spektroeletrokeemia.....	9
2.3.3. Piirpinna valiku reeglid	9
2.3.4. SNIFTIRS.....	10
2.3.5. SEIRAS	10
2.3.6. Ioonsete vedelike infrapuna-spektroeletrokeemia.....	11
2.4. Arvutuskeemia	11
2.4.1. Arvutuslikud meetodid monokristallsete piirpindade iseloomustamiseks	11
2.4.2. Perioodilised arvutusmeetodid	12
2.4.3. Klasterarvutusmeetod.....	12
3. Eksperimentaalne ja arvutuslik osa	13
3.1. Vismuti nanokilede valmistamine	13
3.2. Elektrokeemia.....	14
3.2. Infrapuna-spektroskoopia.....	15

3.3. Arvutuskeemia	15
4. Tulemused ja analüüs	17
4.1. Elektrokeemia.....	17
4.2. <i>in situ</i> SEIRA spektroskoopia	19
4.3. Arvutuskeemia	22
4.4. Elektrilise kaksikkihi struktuur	25
5. Kokkuvõte	27
6. Summary	28
7. Viited.....	29
8. Lisad	35
9. Publikatsioonid ja konverentsiettekanded	51

1. Sissejuhatus

Piirpindadel toimuvad keemilised protsessid pakuvad aina enam huvi paljudele keemikutele, füüsikutele ning materjaliteadlastele oma mõju tõttu heterogeensele katalüüsile, korrosioonile, elektrokeemilisele sadestamisele ja energia salvestamisele. Just energia salvestamisel on hiljaaegu hakatud uurima uut tüüpi soolade, niinimetatud ionsete vedelike kasutamist patareides ja superkondensaatorites. Ionsete vedelike kasutamise kasuks energia salvestamisel räägivad mitmed asjaolud - nad on elektrokeemiliselt püsivad, ei lendu ning koosnevad üksnes ionidest [1-2]. Vaatamata mitmetele eelistele tavapäraste orgaanilise päritoluga solventide ees ei ole siiani uuritud ionsetel vedelikel põhinevad superkondensaatorid aga erilist edu leidnud, seda just teoreetilisest kitsama elektrokeemilise akna, kõrge viskoossuse ning hinna tõttu [3].

Kuigi ionseid vedelikke ning nende omadusi on viimase kümnendi jooksul hoogsalt uuritud, ei ole erist rõhku pööratud ionsete vedelike adsorptsiooni uurimisele infrapuna spektroskoopia erimeetoditega, mis annavad informatsiooni ionsete vedelike adsorptsioonil tekkiva elektrilise kaksikkihi struktuuri ning potentsiaalset põhjustatud konformatsiooniliste üleminekute kohta. Spektroskoopiliste meetoditega saadava informatsiooni täienduseks on sobilikud ka mitmed arvutuskeemia meetodid, mis aitavad interpreteerida spektroskoopiliste meetodite tulemusi ning mõista piirpinnal toimuvad protsesse.

Ionsete vedelike puhul on olulise tähtsusega nende puhtus. Mitmetes töödes on täheldatud ionsetes vedelikes sisalduva vee tugevat mõju ionsete vedelike füüsikalistele ja keemilistele omadustele [4-5], mistõttu on antud töös põhjalikult uuritud vee kontsentratsiooni mõju vismut|ioonsete vedelik süsteemi elektrokeemilistele omadustele ning piirpinnal toimuvatele reaktsioonidele. Samuti on nii elektrokeemia kui spektroskoopia meetoditega uuritud süsteemi ideaalse polariseeritavuse ala piiravaid reaktsioone.

Töö eesmärgiks on uurida ja töötada välja meetodid adsorptsioonigeomeetria arvutamiseks ning leida kooskõla teoreetilise ionpaar-piirpind ja eksperimentaalsete SEIRA infrapunaste spektrite vahel, samuti õppida tundma ja täiendada ionsete vedelike SEIRAS mõõtmistehnikat vismutil ning interpreteerida piirpinnal toimuvate protsesside ja elektrilise kaksikkihi kohta kogutud andmeid.

2. Valdkonna ülevaade

2.1. Ioonset vedelikud

Ioonseteks vedelikeks nimetatakse soolasid nende sulamistemperatuurist kõrgematel temperatuuridel [2, 6]. Oma kõrge sulamistemperatuuri ja madala termilise stabiilsuse tõttu on tavapärased anorgaanilised ja orgaanilised soolad sobimatud madala- ja toatemperatuurseteks rakendusteks ja uuringuteks. 1980-ndatel aastatel alustati uut tüüpi, niinimetatud toatemperatuursete ioonsete vedelike uurimist [7].

2.1.2 Toatemperatuurset ioonset vedelikud

Toatemperatuurseteks ioonseteks vedelikeks nimetatakse soolasid, mille sulamistemperatuur on alla 25 °C, laiemas mõistes ka soolasid, mille sulamistemperatuur on alla 100 °C [2]. Toatemperatuurset ioonset vedelikud on tavapäraselt asümmeetrilisest mahukast orgaanilisest katioonist ja sümmeetrilisest kõrgelt koordineeritud anorgaanilisest anioonist koosnevad vedelikud. Neid iseloomustab sisuliselt olematu aururõhk, hügroskoopsus, keemiline inertsus ja kõrge viskoossus [1]. Vedelas faasis on ioonsetes vedelikes täheldatud tugevat assotsiatsiooni ioonide vahel ning ioonpaaride teket, gaasifaasis esinevad ioonset vedelikud aga ainult neutraalsete ioonpaaride või suuremate stöhhiomeetriliste kogumitena. Tahkes faasis esinevad ioonset vedelikud kristallidena, kuid ioonide mahukuse ja asümmeetria tõttu on vastavad kristallstruktuurid ebastabiilsed, millest tulenebki vedelike suhteliselt madal sulamistemperatuur [8].

2.1.3. Ioonsete vedelike puhtus

Kuigi suurem osa ioonseid vedelikke on värvitud või tuhmi läbipaistva värvusega, on müügil olevad ioonset vedelikud tihti värvunud. Peamiselt põhjustavad ioonsete vedelike värvumist sünteesijäägid ning vedelike lagunemise produktid, millest valdav enamus on samuti ioonset. Müügil olevatest ioonsetest vedelikest on vaid vähesed saadaval hea puhtusastmega ($\geq 99\%$) ning elektrokeemilise puhtusega vaid mõned üksikud [9, 10]. Isegi kõige puhtamate kommertsiaalselt saadaval olevate ioonsete vedelike puhul esineb neis ≥ 100 ppm H₂O ja ≥ 10 mg/kg halogeniid- ja leelismetallide ioone [8]. Peamiseks probleemideks ioonsete vedelike puhastamisel on nende kõrge hügroskoopsus, mis muudab veevabade või kuivatatud ioonsete vedelike käitlemise ja kasutamise keerukamaks, ning tavapäraste ioonadsorbentide saastav mõju vedelikele, mis muudab vastavad puhastusmeetodid mittesobivaks. Ainsaks teadaolevaks meetodiks kõrge puhtusastmega ioonsete vedelike saamiseks on

ultravaakumdestillatsioon [11-12], mida aga kõrge hinna tõttu praktikas ei kasutata. Ioonsete vedelike füüsikaliste, spektroskoopiliste ja elektrokeemiliste omaduste määramisel on tavaliselt kasutusel järelpuhastamata või madalas vaakumis kuumutamisel puhastatud ioonsed vedelikud. Samuti erinevad oluliselt ka eksperimendi tingimused, milledes vastavaid omadusi mõõdetakse, mistõttu on ka leitud eksperimentaalsetes andmetes mitmeid vasturääkivusi [10].

2.1.4. 1-Etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraat (EMImBF₄)

EMImBF₄ kuulub imidasooliumkatioonil põhinevate ioonsete vedelike alarühma. Oma lühikeste alküülahelate ja väikesemõõdulise katiooni tõttu on tegemist äärmiselt hügrokoopse ioonse vedelikuga [13-14]. EMImBF₄ elektro- ja füsikeemilised omadused on sobilikud paljudeks praktilisteks rakendusteks. Samuti on tegemist ühe väikseima molaarruumalaga ioonse vedelikuga, mis on sobilik toatemperatuurseteks elektrokeemia ja spektroskoopia eksperimentideks. Joonisel 1 (kõik töös nimetatud joonised on toodud lisades) on näidatud EMImBF₄ gaasifaasilise ioonpaari energia [15-16] miinimumi struktuur ning aatomite tähistus, mida on kasutatud läbi töö. Antud töös oli ioonse vedeliku valiku aluseks just töögrupi eelnev kogemus erinevate eksperimentide läbiviimisel sama ioonse vedelikuga [3, 17-19].

2.2. Elektrokeemia

2.2.1. Tsükliline voltamperomeetria (CV)

Tsükliline voltamperomeetria on elektrokeemiline meetod pindprotsesside uurimiseks. Meetodi puhul vaadeldakse voolu muutust potentsiaali lineaarse muutuse korral. Vastavat potentsiaali varieerimise kiirust nimetatakse laotuskiiruseks ning sellest sõltuvad tsüklilisel voltammogrammil nähtavate piikide pindala ning kuju vastavalt toimuvate pindprotsesside kineetikale. Potentsiaalivahemikku, milles elektroodil faradiprotsesse ei toimu ning elektrivoolu muutused on tingitud mittespetsiifilistest füüsikalistest adsorptsiooniprotsessidest elektrood|lahus piirpinnal, nimetatakse ideaalse polariseeritavuse alaks [20]. Vahemikku tsüklilisel voltamperogrammil, milles ei toimu elektroodi ja elektrolüüdiga seotud faradaiprotsesse nimetatakse elektrood|elektrolüüt süsteemi elektrokeemiliseks aknaks. Faradiprotsesside korral on tsüklilisel voltamperogrammil näha voolutiheduse kasvule (vastavalt oksüdeerumine) või kahanemisele (reduitseerimine) vastavaid piike. Voltamperogrammil olevate piikide pindala väljendab aga faradiprotsessidel üleminevate elektronide arvu.

2.2.3. Elektrilise kaksikkihi teooriad

Elektrilise kaksikkihi teooriad kirjeldavad elektrilaengute ümberjaotumist faasidevahelise piirpinna ja faaside sisemuste vahel. Laengute ümberpaiknemist seletatakse otsese laenguülekanne, ionide erineva adsorptsiooni, molekulide dipoolide orienteerumise ja polariseeritavate ühendite deformatsiooniga elektrood|elektrolüüt piirpinnal.

Esimese elektrilise kaksikkihi teooria pakkus välja 1853. aastal Helmholtz [21]. Helmholtzi teooria järgi jaguneb piirpind kaheks vastaslaenguga piirkihiks, milles kihtide vaheline kaugus on esimeses lähenduses võrdne kihti moodustavate osakeste diameetriga. Kuigi vastav teooria on üsna heas kooskõlas eksperimentaalsete tulemustega, ei kirjelda see elektrilise kaksikkihi mahtuvuse sõltuvust temperatuurist, pinnalaengu tihedusest ja ionide kontsentratsioonist.

Järgmise elektrilist kaksikkihti kirjeldava teooria pakkusid välja üksteisest sõltumatult 1910. aastal Gouy [22] ja 1913. aastal Chapman [23]. Gouy-Chapmani teoorias on elektrilist kaksikkihti käsitletud kui pidevas soojusliikumises olevaid ioone tähistavaid matemaatilisi punktlaenguid. Kompaktne Helmholtzi kiht elektroodi piirpinnal antud teooria järgi puudub. Kaksikkihi mahtuvuslik käitumine tuleneb antud teooria järgi elektrivälja tõttu kationide või anioonide eelistatud kogunemisest piirpinnale. Vastav teooria on rakendatav vaid lahjades lahustes ionide punktlaenguna käsitlemise tõttu.

Helmholtzi ja Gouy-Chapmani teooria positiivseid külgi arvestades ühendas need 1920. aastal Stern [24]. Sterni teooria järgi kompenseerib elektroodi pinnalaengut nii kompaktne Helmholtzi kiht kui ka soojusliikumises olevatest ionidest koosnev niinimetatud difuusne kiht. Vastavate kihtide kauguseks piirpinnast on adsorbeeruva iooni raadius kompaktse ning suurem kui adsorbeeruva iooni raadius difuusse kihi puhul.

Eelpool käsitletud teooriaid arendasid oma töödes edasi Frumkin ja Grahame [20]. Grahame eeldas, et spetsiifilise adsorptsiooni puudumisel on kogu elektroodi pinnalaeng kompenseeritud soojusliikumises osalevate ionide poolt. Grahame teoorias on elektrilise kaksikkihi tihe kiht mõtteliselt kaheks jaotatud: sisemine Helmholtzi tasand, mis kujutab spetsiifiliselt adsorbeerunud ionide tsentrite kaugust elektroodi pinnast, ning välimine Helmholtzi tasand, mis on lähim kaugus elektroodi pinnast millele võivad läheneda soojusliikumises osalevad osakesed. Soojusliikumises olevad ionid moodustavad antud süsteemi korral difuusse kihi. Grahame näitas, et spetsiifilise adsorptsiooni puudumisel on elektrilise kaksikkihi differentiaalmahtuvus modelleeritav kahe järjestikku ühendatud kondensaatoriga, vastavalt tiheda ning difuusse kihi mahtuvusega. Grahame teise eelduse

kohaselt sõltub elektrilise kaksikkihi mahtuvus spetsiifilise adsorptsiooni puudumisel vaid laengust, mitte kontsetratsioonist.

Lisaks eelpool toodud niinimetatud klassikalistele teooriatele on tänapäeval kasutusel ka mitmed keerukamad mudelid, mis arvestavad ka elektrilise kaksikkihi komponentide spetsiifikat ning vastastikmõjusid, nagu näiteks Rice, Thomas-Fermi ning modifitseeritud Thomas-Fermi teooria.

2.2.4. Ioonsete vedelike elektrokeemia

Kuigi toatemperatuursete ioonsete vedelike juhtivus on üsna madal, on märgatud, et see kasvab temperatuuri tõustes tunduvalt [18]. Tavalistes soolalahustes eraldavad ioone solvendimolekulid, mistõttu on vastavate süsteemide termodünaamika kirjeldatav läbiioon-solvent, ioon-ioon ja solvent-solvent interaktsioonide kaudu, ioonsetes vedelikes aga solvent puudub ning seetõttu saab nende termodünaamilisi omadusi vaadelda peamiselt ioon-ioon ja dispersiooni toime ning mõningate ioonsete vedelike korral ka vesiniksidemete interaktsioonide alusel. Samuti mõjutab ioonsete vedelike juhtivust neis sisalduvate lisandite, peamiselt vee sisaldus.

Ioonsete vedelike ideaalse polariseeritavuse ala (niinimetatud elektrokeemiline aken) ja stabiilsus on määratud katioonide ja anioonide elektrokeemiliste omaduste poolt. Erinevate ioonsete vedelike jaoks on elektrokeemilise akna laiust määratud nii teoreetiliste [25] kui ka eksperimentaalsete [4-5, 9, 26-29] meetoditega. Eksperimentaalsete meetodite puhul on tavaliselt kasutusel kolmeelektroodne mõõtesüsteem - elektrokeemiliselt stabiilsest materjalist tööelektrood, näiteks plaatina, kuld või klaassüsinik, suurepinnaline abielektrood tööelektroodi polariseerimiseks ning võrdluselektrood, mille suhtes tööelektroodi potentsiaal määratakse. Süsteemi elektrokeemilist stabiilsust määratakse tavaliselt tsükilise voltamperomeetria meetodil, kuid tuleb täheldada, et vastavad tulemused on sõltuvad potentsiaali laotuskiirusest, võrdluselektroodist, voolutihedusest ning ioonse vedeliku puhtusest. Just viimane neist on tavaliselt põhjuseks elektrokeemilise akna või ideaalse polariseeritavuse ala alahindamiseks [17, 26, 30-31].

2.3. *in situ* spektroeletrokeemia

2.3.1. Infrapuna-spektroskoopia

Infrapuna-spektroskoopia on laialdaselt kasutusel orgaaniliste molekulide tuvastamisel ja struktuuri määramisel. Saadav informatsioon kirjeldab molekuli sidemete vibratsiooni-

rotatsiooni struktuuri, ning võnkejoonte intensiivsus on võrdeline võnkumisele vastava dipoolmomendi muutusega molekulis. Infrapuna-spektroskoopiat hakati elektrokeemiliste protsesside uurimisel intensiivselt rakendama 1980-ndatest [32] ning Tartu Ülikoolis elektrokeemia töörühmast viimati Tavo Romanni poolt [33-34].

2.3.2. Infrapuna-spektroelektrokeemia

In situ infrapuna-spektroelektrokeemia hõlmab enda all mitmeid infrapunase spektroskoopia erimeetodeid, millede eesmärgiks on piirpinnal adsorbeerunud ühendite iseloomustamine, elektrilise kaksikkihi koostise iseloomustamine ja ka reaktsiooni-difusiooni kihi iseloomustamine elektroodi pinna läheduses [32]. Vastavad meetodid kasutavad p-polariseeritud valgust piirpinna võnkumiste eraldamiseks ülejäänud lahuseosast tulevatest signaalidest. Enamiku meetodite puhul saadakse tulemusena erinevuste spekter: saadav vibratsioonispekter on tuletatud erinevustest piirpinnal kahel eri elektroodpotentsiaalil. On ka meetodeid, mille puhul on võimalik saada spekter ühel potentsiaalil.

Infrapuna-spektroelektrokeemia meetodid on osutunud edukateks elektrokeemilise reaktsiooni adsorbeerunud ja mitte-adsorbeerunud vaheühendite määramisel, piirpinna interaktsioonide ja adsorbeerunud osakeste dünaamika uurimisel ning potentsiaalset sõltuva adsorbeerunud ühendite kontsentratsiooni jälgimisel elektrilises kaksikkihis.

2.3.3. Piirpinna valiku reeglid

Informatsiooni ühendite orientatsiooni kohta metalli piirpinnal on võimalik saada tänu elektromagnetkiirguse erilistele peegeldusomadustele [35-39]. Kiirgust, mille elektrivälja vektorkomponent on polariseeritud valguse langemisnurgaga paralleelselt, nimetatakse s-polariseeritud infrapunaseks kiirguseks. Selle peegeldumisel ilmneb 180° faasinihe pea kõigi langemisnurkade puhul, mistõttu langeva ja peegeldunud valguse kiirgus tühistuvad piirpinnal. P-polariseeritud kiirguse puhul, mille elektrivälja vektorkomponent on polariseeritud piirpinnaga risti, esineb aga 90° faasinihe peegelduvast kiirgusest, ning langeva ja peegeldunud valguse interaktsiooni vahel esineb piirpinnal kiirguse neeldumise amplituud.

Kuna p-polariseeritud infrapunane kiirgus on ainus piirpinnal neelduv valguse komponent, on ta ka ainus piirpinnal vibratsioonilist informatsiooni kandev kiirgus. Praktikas aga s-polariseeritud kiirgus piirpinnal ei neeldu ja seetõttu ei anna ta ka adsorbeerunud molekulide kohta olulist informatsiooni. Suvaliselt orienteeritud komponendid lahuses neelavad nii s- kui p-polariseeritud kiirgust, mistõttu on mõlema eraldi mõõtmise puhul võimalik eraldada adsorbeerunud ühendite spekter muust informatsioonist ühel kindlal

potentsiaalil. Uurimused on näidanud, et adsorbeerunud molekulid, mille sidemed on risti elektroodi pinnaga, aktiveeruvad elektriväljas ning vastavat omadust nimetatakse SEIRA efektiks, mida seletatakse piirpinna plasmonite resonantsi ja keemilise toimega [35-36].

Elektrokeemiline Starki efekt on piirpinnal adsorbeerunud osakeste elektriväljast põhjustatud omadus muuta oma neeldumismaksimumide asukohta vastavalt tugevamale (punanihe) või nõrgemale (sininihe) seondumisele piirpinnaga [27]. Spetsiifiliselt adsorbeerunud osakeste puhul on antud efekti abil võimalik määrata niinimetatud Helmholti sisemise kihi paksust [9, 40]. Sarnaselt on ka võimalik hinnata piirpinnal adsorbeerunud ionsete vedelike adsorptsioonikihi paksus, kuid vastav arvutus ning selle tulemused ei ole enam niivõrd ühemõttelised spetsiifilise adsorptsiooni eeldamise tõttu.

2.3.4. SNIFTIRS

SNIFTIRS (subtractively normalized interfacial Fourier transform infrared spectroscopy- lahutamisel normaliseeritud Fourier teisendusega piirpinna infrapunane spektroskoopia) on üks *in situ* infrapuna-spektroelektrokeemia meetoditest, mille puhul kasutatakse valguse peegeldamise meetodit: infrapunane kiirgus läbib kiirgust läbilaskvast optilisest materjalist akna ja elektrolüüdi ning seejärel peegeldub tööelektroodilt. Peegeldumisel neeldub osa kiirgusest elektrolüüdis ja elektroodi piirpinnal, mis annabki infrapunase kiirguse läbilaskvuse spektri. Meetodi puhul suletakse õhukene kiht elektrolüüti, umbes 1-25 µm, optilise kristalli ja poleeritud tööelektroodi vahele. [33] Meetod on äärmiselt tundlik ja ka piirpindspetsiifiline, andes informatsiooni vaid potentsiaalset tingitud muutustest adsorbeerunud ühendites.

2.3.5. SEIRAS

SEIRAS (surface enhanced infrared adsorption spectroscopy- piirpinnatundlik infrapunane absorptsiooni spektroskoopia) on alternatiivne meetod SNIFTIRS meetodile, mille puhul infrapunast kiirgust läbilaskev kristall kaetakse õhukese, tavaliselt 20 nm paksuse metallikihtiga. Infrapunast kiirgust läbilaskvat kristalli läbib kiirgus, mille langemisnurk on suurem optilise materjali kriitilisest langemisnurgast ja peegeldub kristalli sisepinnalt tagasi. Sisepeegeldumisel läbib aga osa kiirgusest lühiajalise lainena kristalli pinnal olevat metallikihti, ning puutub kokku elektroodi pinnal oleva lahusega. Nii elektrolüüdi- kui ka metallikiht neelavad kiirgust neid läbivast lühiajalisest lainest, mistõttu on oluline, et metallikiht oleks piisavalt õhuke, et kiirgus piirpinnal piisavalt neelduks, samas piisavalt paks, et voolu juhtida. Kuna vismuti juhtivus on suhteliselt madal, on vaja kasutada mõnevõrra

paksemaid nanokilesid kui mündimetallide puhul. Samuti sõltub kasutatava kile paksus selle pinnaomadustest - kareda pinna puhul võib kasutatava kihi paksus olla kuni 90 nm.

2.3.6. Ioonsete vedelike infrapuna-spektroelektrokeemia

Kuna ioonsed vedelikud esinevad lahuses täielikult anioonideks ja katioonideks jaotununa, on nende adsorptsiooni uurimisel saadav informatsioon äärmiselt huvitav, mõistmaks elektrilist kaksikkihti vedela soola ja tahke elektroodi vahel [30-31]. Mõõdetud spektrid annavad informatsiooni muutustest elektrilises kaksikkihis eri potentsiaalidel ning erinevalt neutraalsetest molekulidest on piirpinnal adsorbeerunud laenguga osakesed. Kui potentsiaali muutusega kaasnevad ühendite orientatsiooni muutus, siis muutuvad ka võnkumistega kaasnevate dipoolmomentide orientatsioonid, mis kajastub spektris neelduvuse kasvuga (kui dipoolid orienteeruvad paralleelselt elektroodiga) või kahanemisega (kui dipoolid orienteeruvad vertikaalselt elektroodiga). Samuti kaasneb kiirguse neelduvuse kasv kontsentratsiooni suurenemisega piirpinnal.

Infrapuna-spektroelektrokeemia puhul tehakse mõõtmisi laias potentsiaalivahemikus, liikudes potentsiaaliga edasi-tagasi vältimaks kõrvalisi elektroodprotsesse. Korraga kogutud spektrite arvu hoitakse madalana, et vältida suuri muutusi ajas, samas hoitakse signaal-müra suhe madalana suure arvu sammude tegemise abil. Spektrid mõõdetakse kuni 15 erineval potentsiaalil ning võrreldakse ühe, niinimetatud referentspotentsiaaliga. Referentspotentsiaali valik on üldiselt meelevaldne, kuid võimalusel on kasutusel nulllaengupotentsiaal.

Kuna saadud spektrid väljendavad vaid neelduvuse muutusi eri potentsiaalidel, on interpreteerimiseks vajalik ka puhta aine spekter ja selle korreleerimine arvutusliku spektriga. Samuti on paljud saadavad spektrijooned nihkes tänu adsorbeerunud osakese interaktsioonile metalli pinnaga, mis raskendab suuremate molekulide puhul interpreteerimist.

2.4. Arvutuskeemia

2.4.1. Arvutuslikud meetodid monokristallsete piirpindade iseloomustamiseks

Kuna osakeste adsorptsiooni korral piirpindadele on tegemist spetsiifiliste interaktsioonide piirpinna ja adsorbaadi elektronstruktuuride vahel, siis on adsorbeeruvate molekulide adsorptsioonigeomeetria ning energia arvutamiseks tavaliselt kasutusel kvantkeemilisest lainefunktsioonist lähtuvad meetodid [12, 41-44]. Tavapäraselt modelleeritakse vaid kindla piirpinna kristallstruktuuriga pindasid mille jaoks on olemas eksperimentaalsed andmed kristallstruktuuri või piirpinna monokristalsete pindade kohta.

2.4.2. Perioodilised arvutusmeetodid

Perioodilised arvutusmeetodid põhinevad piirpinna kujutamisel süsteemi väikseima sümmeetriliselt kirjeldatava osana. Kasutades sümmeetria teisendusi ja perioodilisi baase on antud meetodite puhul võimalik väga kiiresti arvutada suuremahuliste süsteemide prameetreid ja isegi läbiviia molekulaardünaamilisi simulatsioone [45].

Perioodiliste arvutusmeetodite puuduseks on ionsete vedelike adsorptsiooni arvutamisel baasifunktsioonide primitiivsus, energia väärtuste mõningane meelevaldsus ja suutmatus arvutada laetud süsteeme. Samuti on probleemiks aatomlaengute täpne hindamine. Sellegipoolest on perioodiliste arvutusmeetoditega vaadeldud ionsete vedelike adsorptsiooni liitiumil [46-47], vasel, alumiiniumil [45] ja grafeenil [48]. Vastavate arvutuste puhul on piirpinda kujutatud 3-6 monokristalse kihiga, milledest vaid alumine kiht on fikseeritud.

2.4.3. Klasterarvutusmeetod

Klasterarvutusmeetod põhineb adsorbeeriva või reageeriva piirpinna kujutamisel fikseeritud koordinaatidega väikesemahulise klatri kujul. Üldiselt on vaadeldavad klastrid 1-3 monokihi paksused ning pindalalt mõnevõrra suuremad interakteeruvatest osakestest. Tavaliselt on kasutusel efektiivse tüvepotentsiaaliga baasifunktsioonid klatri ning Pople baasid interakteeruvate molekulide kirjeldamisel [42]. Ionsete vedelike kirjeldamisel on klasterarvutusmeetodi eelisteks võime kirjeldada üksikute ionide adsorptsiooni ja nõrkade interaktsioonide täpsem kirjeldamine, puudusteks aga arvutusaeg ja madal energia koonduvus optimeerimisel. Ionsete vedelike adsorptsiooni on klasterarvutusmeetodiga uuritud grafeenil [49] ja vismutil [19].

3. Eksperimentaalne ja arvutuslik osa

3.1. Vismuti nanokilede valmistamine

Vismuti nanokilede valmistamisel oli antud töös kasutusel kaks erinevat sadestusmeetodit. Vesilahusest vismuti sadestamiseks oli töös kasutusel Tavo Romanni poolt väljatöötatud meetod karedate vismuti nanokilede keemiliseks sadestamiseks vismut(III)fluoriidi küllastunud vesilahusest ränisubstraadile [50]. Räni poolkera (10 mm diameeter, ISP Optics) eeltöötluks lihviti siledat pinda märjalt liivapaberiga (MIRKA P2500). Peale lihvimist loputati pinda ülipuhta veega (MilliQ+, edaspidi vesi) ja hõõruti kiuvaba paberiga (Kimberley-Clark professional) liivapaberi osakeste eemaldamiseks. Lihvimisprotseduuri korralti 2-3 korda, kuni pind oli ühtlaselt sile. Seejärel pesti pinda uuesti mitmekordselt veega ning hiljem atsetooniga (tööstuslik atsetoon, 99,5%) orgaanilise mustuse eemaldamiseks. Pind kuivatati N₂ surverõhuga (8 bar, AGA, 99,996%). Küllastunud vismut(III)fluoriidi saamiseks järgiti artiklis toodud meetodit [50]. Õhuke kiht (2-3 mm) 40 °C lahust kanti räni pinnale ning oodati 5 minutit (40 nm keskmise paksusega nanokile). Saadud nanokile pesti mitmekordselt veega ning kuivatati N₂ surverõhu voolus. Saadud kile pind on eelistatult orienteeritud vismuti (111) kristallstruktuuris, kuid esineb ka amorfseid ja (001) pinnastruktuuriga alasid. Aatomjõu mikroskoopia tulemused näitasid, et pindade karedus ületab keskmise kõrguse profiili.

Siledamate pindade sadestamiseks oli töös kasutusel magnetronpihustus aparaat. Sadestamised viidi läbi räni, germaaniumi ja tsinkseleniidi 10 mm läbimõõduga poolkeradele (ISP optics). Pindade ettevalmistus toimus analoogselt eelnevale, kuid pärast pinna pesemist atsetooniga ning kuivatamist sururõhu lämmastikus viidi substraadid alumiiniumalusele kinnitatuna kõrgvaakumkambrisse. Enne sadestamist oli vaakum madalam kui $5 \cdot 10^{-8}$ Torr ning sadestamine viidi läbi 3 mTorr argooni osarõhul, RF 25 W ja sadestuskiirusega 0,9 Å/s ($\pm 10\%$). Sadestamised klaasile viidi läbi samaaegselt teiste sadestamistega. Mikroskoobikaasi puhastati enne sadestamist atsetooniga ning kuivatati sururõhu N₂ voolus. Kihtide paksus määrati ränikristall ostsillomeetriga määratud sadenemiskiirusega ning kontrolliti klaasplaadile sadenenud kihi kaalumisel enne ja pärast lämmatikhappega töötlemist. Sadestatud kihtide pindstruktuuri ja karedust uurisid aatomjõumikroskoopiaga Piret Pikma ja Tavo Romann ning vastavad tulemused on esitatud tabelis 1 ja joonisel 2.

Tabel 1: Aatomjõumikroskoopia iseloomustus erinevatele vismuti nanokiledele.

Kihi paksus (nm)	Ruutkeskmine karedus (nm)	Keskmise osakese läbimõõt (nm)
10	1,6	28
20	4	62
30	11,6	100

3.2. Elektrokeemia

Tsüklilise voltamperomeetria mõõtmised viidi läbi FRA 2 sagedusanalüsaatoriga varustatud potentsiostaadiga Autolab PGSTAT 30. Elektrokeemia mõõtmised teostati isevalmistatud kinnises klaasist mõõterakus. Mõõtrakku ning sellega kokkupuutuvaid teflonist osasid pesti enne eksperimenti mitmekordselt veega ning hiljem 80 °C juures 98% väävelhappe ja 30% vesinikperoksiidi segus (segu koostis ligikaudu 10:1) 1 tund. Pärast happelahuses pesemist pesti mõõterakku veel mitmekordselt veega ning jäeti kolmeks tunniks vette seisma happe täielikuks eemaldamiseks. Hiljem pesti mõõterakku veel mitmekordselt veega, kuivatati surverõhu N₂ voolus ning asetati 140 °C juures 60-ks minutiks kuivatuskappi vee jääkide eemaldamiseks. Pärast kuivatamist viidi mõõterakk ja selle osad vahetult argooniga (AGA, 99,999%) täidetud kuivkambrisse. Mõõteraku metallosad pesti mitmekordselt vee ja atsetooniga ning kuivatati 140 °C juures 10 minutit. Kasutusel olevat kummitihendit (6 mm diameeter, mittejuhtiv kumm) hoiti enne katset 99%-lises etanooli lahuses vähemalt 24 tundi. Tihend pesti mitmekordselt veega, kuivatati surverõhu N₂ voolus ning asetati 140 °C juures 5 minutiks kuivatuskappi. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi argooni keskkonnas (puhtusega 99,999%). Kasutusel olnud ioonne vedelik, 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraat (EMImBF₄, Fluka, ≥99,0%, ≤200 ppm H₂O, elektrokeemilise puhtusega) puhastati spektroskoopia ja elektrokeemia mõõtmisteks ultravaakumis ($5 \cdot 10^{-9}$ Torr) kuumutamise (75 °C) teel. Kõikide elektrokeemia katsete puhul oli kasutusel plaatina abielektrood ja Ag|AgCl võrdluselektrood. Võrdluselektrood puhastati mitmekordsel veega pesemisel ning kuivatati koos klaasrakuga. Platinatraadist abielektrood oli integreeritud klaasraku sisse.

Kõik esitatud tsüklilised voltamperogrammid on toodud laotuskiirusel 10 mV/s ning pindprotsesside tasakaalu tagamiseks on toodud vastavate mõõtmiste teised skanneerimised. Esimeste ja teiste skanneerimiste puhul ei esine erinevusi voltamperogrammi kujus.

3.2. Infrapuna-spektroskoopia

Fourier' teisendusega infrapuna-spektroskoopia mõõtmised viidi läbi Perkin-Elmeri Spectrum GX laiaribalise, vedela lämmastikuga jahutatud MCT detektoriga varustatud FTIR spektromeetriga. Spektreid mõõdeti nii p- kui s-polariseeritud valgusega (ZnSe traatvõrestik polarisaator, Pike Technologies). Spektrite analüüsiks valiti referentspotentsiaaliks madalaima voolutihedusega täisarvuline potentsiaal, mis vismuti puhul oli -0,4 V. Valguse polarisatsiooni erinevuse spekter mõõdeti referentspotentsiaalil jagades läbi normaliseeritud p-polariseeritud valgusega mõõdetud spektri s-polariseeritud valgusega mõõdetud spektriga. SEIRAS spektrite saamiseks mõõdeti 128 spektrit korraga kolme potentsiaali vahel varieerides, millest keskmine oli referentspotentsiaal. Potentsiaalid, mida varieeriti, valiti võimalusel sümmeetrilistena referentspotentsiaali suhtes, ning vaid elektrokeemilise akna äärmistes punktides polnud vastav tingimus täidetud. Enne spektrite mõõtmist oodati voolu tasakaalustumist 30-180 sekundit, sõltuvalt potentsiaalist. Potentsiaalide varieerimist ja spektrite mõõtmist viidi läbi 2-3 tsüklit, ning vastavad tulemused keskmistati ajalise triivi ja müra vähendamiseks. ATR spekter ioonsest vedelikust mõõdeti räni elemendil väikese koguse kuivatatud ioonse vedelikuga. Joonisel 3 on toodud kasutusel olnud SEIRAS mõõtesüsteemi üldskeem.

3.3. Arvutuskeemia

DFT arvutused viidi läbi kvantkeemia arvutusprogrammiga Gaussian 09 [51]. Kõikide arvutuste puhul fikseeriti vismuti klatri koordinaadid vastavalt eksperimentaalselt määratud heksagonaalse kristallstruktuuriga vismuti (111) pinnastruktuurile [41]. Baaside mõju optimeeritud geomeetriaadele vaadeldi võrdluses mahukaima baasifunktsioonide komplektiga. Väiksemamahuliste baasifunktsioonide korral võeti algstruktuuriks kõrgeima baasifunktsioonide komplektiga optimeeritud geomeetria. Madalate lokaalsete miinimumide tõttu ei optimeeritud struktuure lõpuni ning tulemusi vaadeldi ioonse vedeliku aatomite ruutkeskmise nihke järgi. Aatomite ruutkeskmist nihet alla 0,1 Å loeti kokkulangevuse piiriks. Energia väärtusi vaadeldi samade arvutatud struktuuride korral ning tulemusi vaadeldi energia väärtuste koonduvuse järgi madalamalt baasifunktsioonide komplektilt kõrgemale liikudes. Energia koonduvuse piiriks loeti adsorptsioonienergiate vahet ≤ 10 kJ/mol. Katiooni ja aniooni adsorptsioonigeomeetriad arvutati 24-aatomilisel vismuti klatri erinevate sümmeetriatsentrite suhtes energia skaneerimisel ning hilisemal optimeerimisel. Vismuti klatri puhul oli kasutusel tühimik, täidetud tühimik, aatomil ja sidemel tsentreeritud

sümmeetriad (joonis 4), aniooni puhul vastavalt ühe, kahe ja kolme fluori aatomi kaudu seostunud struktuurid. Lihtsustusena vaadeldi sümmeetrilise 1,3-dimetüülimidasoolium (MMIm^+) katiooni adsorptsiooni. Ioonpaari adsorptsioonigeomeetria uurimiseks lähtuti vastavate ionide adsorptsiooni spetsiifikast ja gaasifaasilise ioonpaari struktuurist. Ioonpaare paigutati vismuti klastrile vähemalt kümnel erineval moodusel ning struktuure optimeeriti madalaima baasifunktsioonide komplektiga koonduvuse lähedale. Valikust jäeti välja kokkulangevad geomeetriad ning struktuuride energia võrdlemisel leiti, et teistest oluliselt madalama energia annavad kaks valitud struktuuri, mida käsitletakse töös edaspidi. Vastavad struktuurid optimeeriti lõplikult 54-aatomilisel vismuti klastril kõrgeima baasifunktsioonide komplektiga. Erinevate DFT funktsionaalide hindamisel lähtuti optimeeritud struktuuride süstemaatilisest energia erinevusest eri baasifunktsioonide ja struktuuride korral.

4. Tulemused ja analüüs

4.1. Elektrokeemia

Bi|EMImBF_4 piirpinda uuriti tsüklilise voltamperomeetria meetodil vooluta sadestamisel ning magnetronpihustusmeetodil sadestatud vismuti nanokiledel lihvitud räni, tsinkseleniidi ja germaaniumi ning sileda klaasi pindadel. Olulisi erinevusi eri materjalide peale sadestatud ja erineva kihipaksusega vismuti puhul ei täheldatud. Vaatamata vaakumsadestusele eelnenud ultravakumeerimisele ning sadestatud kihtide hilisemale käitlemisele vaid ülipuhta argooni (99,999%) keskkonnas, võis esimeste tsükliliste voltamperogrammide puhul täheldada redutseerimise piiki $-0,8$ V juures (joonis 5), mis oli tugevam veekeskkonnas sadestatud kareda vismuti puhul ja õhuhapniku keskkonnast läbi käinud klaasile sadestatud vismutikihtide korral, mis viitab piigi vastavusele vismutit katva oksiidikihi redutseerimisele. Pärast esialgset redutseerimist potentsiaalil $-0,8$ V enam järgnevatel voltamperogrammidel kuivatatud ioonse vedeliku korral vastavat piiki ei esine või on see oluliselt nõrgem. Suurema veesisaldusega proovide korral võis täheldada samas alas piigi uuesti tekkimist kui voltamperogrammi anoodne piir ületas potentsiaali $-0,3$ V. Kõrge veesisaldusega proovide korral võis alas $-0,3$ kuni $+0,2$ V täheldada kahte oksüdeerumise piiki (joonis 6), millele katoodses osas vastab vähemalt kaks erinevat redutseerumise piiki alas $-0,5$ kuni $-0,9$ V, mille pindala ning asukoht sõltuvad tugevalt tsüklilise voltamperogrammi anoodsest piirist ning laotuskiirusest. Vastavad andmed viitavad, et voltamperogrammi anoodses otsas toimub vee oksüdeerumine, redutseerumise piigid aga vastavad erinevate vismuti oksiidide redutseerimisele.

Vee mõju täpsemaks hindamiseks Bi|EMImBF_4 süsteemis viidi läbi elektrokeemilised mõõtmised klaasile vaakumsadestatud 20 nm vismuti kihtidega (joonis 6). Esimese proovi, ultravaakumis kuivatatud ioonse vedeliku jaoks puuduvad andmed vee sisalduse kohta. Kuna vastav ioonne vedelik on tugevalt hügrooskoopne, oleks tavapäraste meetoditega mõõdetava (nt. Karl-Fisheri tiitrimine) veesisalduse tulemuseks hoopis vee kogus, mille proov on transpordi ja tiitrimise käigus imanud. Samuti oleks äärmiselt väikese veekoguse tiitrimiseks vajalik kordi suurem ioonse vedeliku kogus, kui kasutatav kuivtusmeetod pakkuda suudab. Hinnanguliselt on proovis elektrokeemia mõõtmiste ajal $5\text{--}10$ ppm H_2O , mis tuleneb inertgaasis sisalduvast veest. Karl-Fisheri tiitrimisega on kindlaks tehtud, et pudelist võetud ioonses vedelikus on 160 ppm H_2O . Pudelist võeti 4 ml ioonset vedelikku ning hoiti lahtisena kuivkambris (Labmaster LMBraun, H_2O ja O_2 kontsentratsioonid alla 1 ppm) argooni keskkonnas nädal aega. Vee sisaldust proovile hilisemalt ei määratud, hinnanguliselt jääb see

vahemikku 200-300 ppm. Pudelist võetud ioonsele vedelikule lisati kaalumisel vastav ekvivalent vett, et viia selle veesisaldus 6 000 ppm-ini.

Tsüklilise voltamperomeetria tulemused erineva veesisaldusega ionsete vedelike kohta on toodud joonisel 6. Voltamperogrammilt on näha, et peamiselt avaldab vesi mõju süsteemi katoodsele otsale, kus kuivatatud ionse vedeliku korral mõju praktiliselt puudub, teiste proovide korral on aga näha järsku voolutiheduse kasvu, mille algpotentsiaal sõltub tugevalt proovi veesisaldusest (vastavalt -1,5 V kuiva ja -0,9 V lisatud veega proovide korral). Antud tulemused näitavad, et Bi|EMImBF₄ süsteemis toimub vahemikus -0,9 kuni -2,1 V vee redutseerimine, ning et vesi, isegi väga madalates kontsentratsioonides, omab Bi|EMImBF₄ süsteemi parameetritele suurt mõju, mida kinnitavad ka eelnevate elektrokeemiliste uurimuste tulemused vismutil [17].

Süsteemi elektrokeemilise akna määramiseks mõõdeti tsüklilisi voltamperogramme vahemikus -2,5 kuni +0,7 V (joonis 7). Leiti, et katoodses otsas algab intensiivne Faraday protsess -2,1 V juures ning anoodses otsas +0,5 V juures. Täheldati, et katoodse redutseerimise järel tekib intensiivne oksüdeerumise piik potentsiaali -0,7 V juures, mille pindala sõltus nii laotuskiirusest kui valitud katoodsest äärepotentsiaalidest. Samuti leiti, et vastava piigi intensiivsus oli oluliselt nõrgem samades tingimustes kuid suurema veesisaldusega mõõdetud proovides. Pärast katoodset redutseerimist algse voltamperogrammi voolutiheduse väärtused enam ei taastu isegi pindühendi oksüdeerumise järel mitme päeva vältel. Pärast katoodset redutseerimist mõõdetud voltamperogrammidel on täheldada voolutiheduse väärtuste mitmekordset kasvu samadel potentsiaalidel. Vismutikihi hävimist voltamperogrammide järgi ei täheldata ning Raman-mikroskoopia kinnitab kihi jäämist pinnale, samas ei saa pinnale tekkinud ühenditest Raman spektrit tugeva fluorestsentsi tõttu. Anoodses otsas ($E > 0,5$ V) on selgelt näha erinevusi järjestikku mõõdetud tsüklilistel voltamperogrammidel - voolutiheduse väärtused anoodses otsas aina kahanevad kuni kiht täielikult hävib ning mikroskoobi all on pinnal näha vaid mikromeetri suurusjärgus vismuti terasid ümbritsetuna ioonsest vedelikust. Samuti leiti, et elektroodi anoodne oksüdeerumine toimub aeglasemalt suurema veesisaldusega proovide korral, mis võib olla tingitud kaitsva oksiidikihi tekkest potentsiaalidel -0,2 kuni +0,3 V. Katoodsete potentsiaalide korral aga vähendab suurem veesisaldus elektrokeemilise akna katoodset limiiti ning vismutikiht hävib täielikult katoodsel redutseerimisel.

4.2. *in situ* SEIRA spektroskoopia

In situ SEIRAS mõõtmised viidi läbi Bi|EMImBF₄ süsteemi adsorptsioonikihi uurimiseks ja iseloomustamiseks. Samuti vaadeldi erinevate substraatide, vismutikihi paksuse, sadestamismeetodite ja valguse polarisatsiooni mõju spektritele. Erinevatele substraatidele sadesatud siledade vismutikihtide p-polarisatsiooniga mõõdetud SEIRA spektrites erilisi erinevusi ei täheldatud. Germaaniumile sadesatud vismutikihtide korral puudusid küll probleemid juhtivusega, kuid kõrge murdumisnäitaja tõttu olid saadavad spektrid vähese intensiivsusega. Intensiivsus paranes küll õhemate kihtide kasutuselevõtuga, kuid Ge enda hea juhtivus hakkas 10 nm vismutikihi korral mõjutama süsteemi elektrokeemilisi omadusi. Si puhul ei olnud p-polarisatsiooniga saadud spektrid eriliselt intensiivsemad kui germaaniumi korral. Räni enda neelduvuse tõttu infrapunases spektrialas esineb tugev müra spektrialades 1120-1090 ja alla 950 cm⁻¹, mistõttu ei ole kaks suure intensiivsusega piiki EMImBF₄ spektris räni substraadil tehtud katsete puhul selgelt eristatavad. Räni enda juhtivus on halvem kui Ge juhtivus, kuid kuna räni anoodse oksüdeerumise piir jääb väga lähedale vismuti omaga (+0,6 V Si, +0,5 V Bi korral), võib spektritel täheldada anoodsetel potentsiaalidel moonutusi. ZnSe puhul on p-polarisatsiooniga mõõdetud spektrid oluliselt intensiivsemad, kui tulemused, mis on saadud Ge ja Si korral (joonis 8). Antud tulemus on ka loogiline, arvestades, et ZnSe murdumisnäitaja on tunduvalt madalam, mistõttu on pindkihti jõudev kiirgus ka intensiivsem. Samuti on täheldada spektrite intensiivsuse erinevusi erinevate substraatide korral vastavalt madalatel ja kõrgetel lainearvudel. Antud tulemus on seletatav infrapunast kiirgust läbilaskvate kristallide erinevatest murdumisnäitajatest põhjustatud kiirguse neelduvusega, mis ZnSe puhul on intensiivsem kõrgematel, räni puhul aga madalamatel lainearvudel. Ge puhul on murdumisnäitaja liiga suur ning pindkihti jõuab vaid tühine osa infrapunasest kiirgusest, mistõttu on kogu spektriala äärmiselt vähese intensiivsusega. Lisaks tuleb täheldada, et ZnSe substraadi puhul ei esine ka kõige õhemate kihtide korral elektrokeemilisi moonutusi võrreldes klaasil tehtud mõõtmistega, mis tuleneb mõlema pinna halvast juhtivusest ning seega ei osale aluspind elektrokeemilistes protsessides.

Vismutikihi paksuse mõju spektritele vaadeldi lähemalt ZnSe substraadile sadesatud kihtide korral (joonis 9). Samasugused või sarnased efektid esinesid ka Si ja Ge korral, kuid p-polarisatsiooniga mõõdetud spektrid olid madalama intensiivsusega. ZnSe substraadi korral saadi kõige intensiivsemad spektrid 20 nm vismuti kihtide puhul, samas ei olnud täheldada olulist SEIRA võimenduseffekti saadud spektrite puhul. Antud tulemusest võib oletada, et kuna p-metallide puhul on delokaliseeritud elektrone struktuuris oluliselt vähem võrreldes

d-metallidega, on ka SEIRA efekti tugevus nõrgem ning teiste infrapunase spektroskoopia efektide tõttu pole piirkihi võnkumisi näha. Samas võib vähene SEIRA efekti intensiivsus tuleneda ka piirkihis adsorbeerunud molekulide mittespetsiifilisest adsorptsioonist, mistõttu vähemalt osaliselt piirkihist tulenevast informatsioonist kustub ajas keskmistamisel. S-polariseeritud valgusega mõõdetud spektrid on aga anomaalselt kõrge intensiivsusega ning seda kõigi substraatide ja kihipaksuste korral. Kuigi s-polarisatsiooni korral ei tohiks SEIRA spekter mingit informatsiooni anda, on vismuti puhul vastav käitumine vastupidine teiste, peamiselt mündimetallide käitumisega SEIRA spektroskoopias. Antud tulemused võivad tuleneda vismuti nanokilede kvantefektidest ja juhtivusmehhanismist, mille tõttu toimub vismuti pooljuht-poolmetall üleminek 20-30 nm paksuste vismuti kihtide puhul [52]. Seetõttu esinevad ka 10, 20 ja 30 nm vismuti nanokilede korral suured erinevused s-polariseeritud valguse korral. Kuna ZnSe elektrijuhtivus on väga halb ning õhemate vismutikihtide puhul toimub üleminek pooljuhiks, leiti, et 10 nm vismuti nanokile juhtivus elektrokeemilise akna ekstreemumides ei vasta enam metallilisele vismutile, mistõttu esineb mõningane potentsiaalinihe potentsiaalidel, kus voolutiheduse väärtus on üle $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Erinevate vismuti pinnastruktuuride mõju SEIRA spektrile vaadeldi vaakumsadestamisega ja keemilise sadestamisega saadud vismuti nanokilede võrdlusel. Leiti, et kuigi keemiliselt sadestatud vismutil mõõdetud spekter on suure intensiivsusega (joonis 8), on siiski probleemiks ränist tingitud müra. Kuna vastava kihi pind on äärmiselt kare ning seetõttu ka madala juhtivusega, esineb keemiliselt sadestatud vismuti korral tugev potentsiaalinihe potentsiaaliakna ekstreemumides, mistõttu ei ole piisavalt õhukeste kihtide puhul võimalik neid spektroeletrokeemiliselt kasutada, kuid siiski annab spekter informatsiooni just kõrgemate lainearvudega võnkumiste kohta, mis teiste substraatide korral on väiksema intensiivsusega.

Kuigi tavapäraselt SEIRA spektrite mõõtmisel polariseeritud valgust ei kasutata, oli üks antud töö eesmärkidest eelnevale kogemusele tuginedes seda teha. Selgus, et erinevalt kõikidest teistest metallidest, mille puhul on SEIRA efekti täheldatud, on vismuti korral hoopis s-polarisatsiooni piigid oluliselt intensiivsemad ning nagu ka eelpool näidatud, on vastavate piikide omapära tugevas sõltuvuses nanokilede paksusest (joonised 9 ja 10). Antud efekt vajab kindlasti ka edaspidist uurimist erinevate vismuti süsteemide korral.

Spektrite interpreteerimisel alustati puhta ioonse vedeliku ATR spektri mõõtmisest, mida korreleeriti referentspotentsiaalil arvutatud SEIRA intensiivsusspektriga, mis saadi p-polarisatsiooniga mõõdetud spektri läbijagamisel energia-normaliseeritud s-polariseeritud spektriga. Vastav SEIRA spekter (joonis 11) näitab just pindkihi ioonse vedeliku neelduvusi,

ning võrdlus ioonse vedeliku enda spektriga annab meile informatsiooni pindkihis toimuvate muudatuste kohta. Vastava spektri intensiivsemate neeldumismaksimumide interpretatsioon on toodud tabelis 2. ATR ja SEIRA spektreid võrreldes võib täheldada aniooni valentsvõnkumisele vastava piigi laienemist ning kõrguse vähenemist kationidele vastavate piikide suhtes. Tulemustest võib järeldada aniooni tugevamat interaktsiooni pinnaga ning mitmete orientatsioonide võimalikkust Bi|EMImBF₄ piirpinnal.

Tabel 2: EMImBF₄ ATR spektri interpretatsioon.

Lainearv / cm ⁻¹	Võnkumise tüüp	Võnkumise kirjeldus
3164	v	Sümmeetriline H1; H2; H3 pikenemine
3124	v	Asümmeetriline H1; H2; H3 pikenemine
1570	v	Asümmeetriline C1; N1 pikenemine
1170	δ	H1 tasapinnaline kiikvõnkumine
1040	v	B-F pikenemine
848	δ	H1 mittetasapinnaline kiikvõnkumine
756	δ	H2; H3 mittetasapinnaline kiikvõnkumine
704	δ	H1; H3 mittetasapinnaline paindvõnkumine

v - valentsvõnkumine, δ - deformatsioonvõnkumine.

20 nm vismuti nanokilel (sadestatuna ZnSe substraadile) p-polarisatsiooniga mõõdetud SEIRA spektrid on toodud joonisel 12. Spektritest on näha praktiliselt kõikide neeldumismaksimumide suuremat neeldumist referentspotentsiaali suhtes. Antud tulemus viitab koordineeritud adsorptsioonikihi kontsentreerumisele pinna polariseerimisel ehk ioonse vedeliku mahvuvuslikku käitumist. Joonisel 13 on toodud aniooni ja katiooni neeldumismaksimumide võrdlus vastavalt piirkonnas 1088 kuni 988 cm⁻¹ ja 1184 kuni 1160 cm⁻¹. Tulemustest on näha, et vastavad maksimumid annavad pea perfektse korrelatsiooni erinevate potentsiaalide korral, mis viitab ioonse vedeliku kompositsiooni püsimisele nii anoodse kui katoodse polarisatsiooni korral. Anoodse osa tulemuste lähemal vaatlemisel (Joonis 14) on näha alas 1740 kuni 1712 cm⁻¹ bipolaarset piiki. Kuna arvutuskeemiline spekter vastavas alas neeldumismaksimumide olemasolu ei näita, on arvatavasti tegemist kationile kuuluva aromaatses tsükli planaarsust iseloomustava kombineeritud võnkumise piigiga. Piigi nihkumine madalamale lainearvule näitab elektrokeemilise Starki efekti korral katiooni seostumise tugevnemist aniooniga ning vastavalt toimuvat konformatsioonilist muutust piirpinnal.

Katsete lõpus viidi läbi SEIRA spektrite mõõtmine süsteemi elektrokeemilisest aknast väljajäävatel potentsiaalidel (joonis 15). Potentsiaalidel üle 0,5 V oli täheldada mõõdetava

infrapunase spektri baasjoone pöördumatut nihet väiksema absorptsiooni poole, ning saadaval SEIRA spektril on täheldada nii puhta ioonse vedeliku kui piirpinnal seondunud ioonse vedeliku spektrite omadusi. Vastav tulemus ühtib elektrokeemiliste katsetega, mille puhul oli täheldada elektroodi lahustumist. Potentsiaalidel alla -2,1 V toimus samuti spektri baasjoone nihe, kuid enamjaolt oli vastav nihe pöörduv ning peale elektroodi oksüdeerumist saavutati jälle algolekule lähedane olek. SEIRA spektrilt on selgelt näha nii negatiivse kui positiivse absorptsiooni piigid, mis tähistavad vastavalt lähtainet ja produkti. Lähtaine piigid ühtivad täielikult ioonse vedeliku EMImBF₄ spektriga, produkti piikide puhul on aga täheldada katiooni struktuuriga sarnase kuid suurema molaarmassiga ühendi teket. Kuna elektrokeemia andmetest on teada, et tegemist on pinnale jääva ning juhtiva ühendiga võib tegemist olla katiooni katoodisel lagunemisel tekkiva polümeeriga, mille struktuuri on seotud algse ioonse vedeliku anioonid. Kirjandusest vasted EMImBF₄ katoodse lagunemise produktidest puuduvad või on vastavad ühendid [53] välistatud arvutuskeemiliste spektrite korrelatsioonil.

4.3. Arvutuskeemia

Klasterarvutuse meetodil viidi läbi DFT arvutused MMIm⁺ katiooni, BF₄⁻ aniooni ja EMImBF₄ ionpaari adsorptsioonigeomeetria ja energiate hindamiseks Bi₂₄ ja Bi₅₄ klastritel. Samuti vaadeldi erinevate Pople baasifunktsioonide (3-21G; 6-311G; 6-311G** ja 6-311++G**) mõju ionpaari geomeetria ning energia arvutamisel. Vismuti baasidena olid kasutusel Lanl2MB(dp) ja Lanl2DZ(dp), mille mõju samuti hinnati. DFT funktsionaalide näol vaadeldi antud töös üht klassikalist, B3LYP [54-55] ja üht uuemat CAM-B3LYP [56] funktsionaali. Teise funktsionaali näol taheti näha, kuivõrd mõjutavad kaugtoimed ionpaaride adsorptsioonienergiad. Funktsionaalide võrdluses andis CAM-B3LYP funktsionaal kõigi arvutuste korral süstemaatiliselt madalamaid energiasid ning ei olnud arvutusaja suhtes tunduvalt kulukam. Seetõttu kasutati edaspidises töös vaid CAM-B3LYP funktsionaali.

Erinevaid baasifunktsioone vaadeldi nii Bi kui ka 1. ja 2. rühma elementide korral ning tulemusi analüüsiti optimeeritud geomeetria kokkulangevuse ning energia koonduvuse järgi. Leiti, et geomeetria optimeerimiseks on sobilikud kõik valitud baasifunktsioonide kombinatsioonid, samas täheldati, et väikesemahuliste baasifunktsioonide kasutamisel on energia koondumiseks miinimumini vaja oluliselt suurem arv optimeerimistsükleid, mis võib tuleneda potentsiaalse energia pinna suhteliselt madalatest miinimumidest. Energia hindamisel kasutusel olevate baasifunktsioonide korral olulist koonduvust ei täheldatud. Kuna Lanl2 baaside korral on Bi aatomitel vaadeldud vaid viit väliskihi elektroni ning antud töös

kasutati maksimaalselt topelt-tzeeta baasi, võib energia koondumiseks olla vajalik kirjeldada suuremat hulka Bi elektrone ning kasutada mahukamat baasi. Kuna adsorptsioonienergiad kirjeldavad nagunii vaid üksikute ionpaaride adsorptsioonil eralduvat energiat ning ei arvesta interaktsioone ionpaaride vahel, loobuti antud töös adsorptsioonienergia täpsemast hindamisest. Töös toodud energiad on vaid kvalitatiivse iseloomuga ning neid tuleks vaadelda eelkõige eri süsteemide korral üksteise suhtes.

MMIm^+ katiooni adsorptsiooni analüüsil selgus, et katioonil puudub selge eelistus adsorbeeruda Bi klatri kindlas punktis. Katiooni adsorptsiooni optimeerimisel leiti, et potentsiaalse energia pind on äärmiselt sile ning et katioon saab üsna vabalt pinnal liikuda. Madalaima energiaga orientatsioonis on katioon suhteliselt paralleelselt adsorbeerunud C1 süsinikuga Bi aatomi kohale. Vastavaks adsorptsioonienergiaks leiti -60 kJ/mol (6-311++G**, Lanl2DZ(dp), Bi_{24}).

Aniooni adsorptsiooni uurimisel selgus, et anioon adsorbeerub eelistatult tühimik asendis ühe fluori aatomiga pinna poole, samuti oli lähedase adsorptsioonienergiaga tühimikku adsorbeerunud anioon kolme fluori aatomiga pinna poole. Adsorptsiooni energia jäi erinevate baasidega arvutatuna vahemikku -100 kuni -200 kJ/mol, kuid energia koonduvust ei täheldatud. Mahukaima baasifunktsioonide komplektiga (6-311++G** ja Lanl2DZ(dp)) saadi Bi_{24} klastril aniooni adsorptsioonienergiaks -115 kJ/mol.

Ionpaari adsorptsiooni uurimisel eristusid energia põhjal selgelt kaks erinevat adsorptsioonigeomeetriat, vastavalt orientatsioon 1 (joonis 4 ja 16) ja orientatsioon 2 (joonis 17). Orientatsiooni 1 korral on anioon adsorbeerunud spetsiifiliselt vismuti klatri 'tühimik' positsioonil, ühe fluori aatomiga pinna poole orienteeritult. Katioonil puudub esimese orientatsiooni puhul oluline interaktsioon ning ionpaari gaasifaasis miinimumile vastav struktuur on täielikult säilinud. Lähim kaugus vismuti piirpinnast boorini on 3,09 Å, lähim kaugus boorist aromaatsse tuuma tsentrini 3,90 Å. Orientatsiooni 2 korral on täheldada oluliselt tugevamat interaktsiooni katiooni ja vismuti klatri vahel. Katioon on orientatsioonis 2 tõmbunud piirpinnale oluliselt lähemale nihutades aniooni oma adsorptsioonimiinimumist mõnevõrra eemale. Samuti ei ole tugevama pinnainteraktsiooni tõttu täielikult säilinud aniooni ja katiooni gaasifaasis miinimumile vastav struktuur. Lähim kaugus piirpinnast boorini on 3,14 Å ning boorist imidasooliumtsükli keskpunkti 4,18 Å. Erinevad baasifunktsioonide komplektid ning vismuti klastrid annavad ionpaaride adsorptsioonienergiaks -30 kuni -200 kJ/mol, Bi_{54} klatri ning mahukaima baasifunktsioonide komplekti (Lanl2DZ(dp) ja 6-311++G**) puhul saadi orientatsioonide 1 ja 2 jaoks adsorptsioonienergiad -62 ja -54 kJ/mol. Antud tulemus näitab, et ionpaaride adsorptsioon

on kordades nõrgem vastavate ionide interaktsioonienergiast (alla -360 kJ/mol; CAM-B3LYP, 6-311++G**) ning samuti, et adsorptsioonil vismuti piirpinnale on olemas väga erineva struktuuri kuid sarnase energiaga konformatsioonid, mis viidatab mittespetsiifilisele adsorptsioonile piirpinnal.

Arvutati ka teoreetilised infrapunaspektroskoopia spektrid Bi₂₄ klastril seostunud ioonpaaride jaoks (joonis 18, Lanl2DZ(dp) ja 6-311G baasid). Vastava arvutatud spektri korreleerimiseks eksperimentaalse infrapuna spektriga viidi teoreetilised neeldumismaksimumid Lorentzi funktsioonide kujule laiausega poolkõrgusel 20 cm⁻¹. Samuti korrutati teoreetilisi neeldumismaksimume läbi lineaarse skaleerimisfaktoriga 0,95 vastavalt sama baasifunktsiooni ning sarnasete funktsionaalide puhul leitud skaleerimisfaktoritele orgaaniliste molekulide korral [57]. Teoreetilisest spektrist on näha, et erinevalt adsorbeeruvate ioonpaaride puhul on ka infrapunas spektrialas olevad neeldumised oluliselt erinevad. Orientatsiooni 1 korral saab selgelt eristada aniooni valentsvõnkumisele vastava neeldumis-maksimumi äärmiselt suurt intensiivsust võrrelduna katioonile vastavatest piikidest. Antud piik on tingitud eelkõige aniooni tugevast interaktsioonist piirpinnaga. Katioonile vastavate piikide puhul pole täheldada erilist muutust võrreldes gaasifaasis arvutatud spektriga, ning nii vastavate piikide asukoht kui intensiivsus vastavad äärmiselt puhta ioonse vedeliku ATR spektrile (joonis 11).

Orientatsiooni 2 puhul on teoreetiline ja eksperimentaalne spekter oluliselt erinevad. Esiteks on täheldada katioonile vastavate piikide tugevat aktiveerumist piirpinnaga seondumisel, millega kaasneb vastavate piikide suurem suhteline intensiivsus aniooni neeldumise piigiga võrreldes. Samuti on täheldada katiooni N1-C1-H1 süsteemile vastavate valents- ja deformatsioon-võnkumiste nihkumist madalamale lainearvule, mis on tingitud vastava struktuuriosa interakteerumisest piirpinnaga (elektrokeemiline Starki efekt). Eriti tugev muutus toimub aga aniooni B-F valentsvõnkumisega, mille neeldumismaksimum nihkub üle 150 cm⁻¹ madalama lainearvu suunas ning kombineerub katiooni C1-H1 mittetasapinnalise kiikvõnkumise piigiga. Vastav tulemus on ka loogiline arvestades võnkumisi põhjustavate aatomite lähedust, samas ei ole eksperimentaalses spektris niivõrd suuri muutusi näha. Kuna saadud SEIRA spekterid kirjeldavad eelkõige muutusi elektrilise kaksikkihi koordineeritud kihi paksuses, ei kinnita eksperimentaalsed tulemused spetsiifiliselt vastavate adsorptsioonigeomeetriaate esinemist piirpinnal. Samas tuleb arvestada, et piirpinnal esinevad ka interaktsioonid erinevate ioonpaaride vahel ning saadav pilt on suurel määral keskmistatud tulemus. Referentspotentsiaali valguse polarisatsiooni erinevuste spekter viitab selgelt aniooni esinemisele piirpinnal mitmes orientatsioonis, millest tuleneb ka vastava

piigikõrguse suhteline vähenemine ning piigi laienemine. Vastavaid tulemusi kinnitab teoreetiline adsorptsioonigeomeetriaate spekter, mille puhul võib aniooni neeldumismaksimum nihkuda väga suurel määral vastavalt interaktsioonile piirpinna ning katiooniga.

4.4. Elektrilise kaksikkihi struktuur

Eeltoodud elektrokeemia, spektroskoopia ja arvutuskeemia tulemustest selgub, et:

- (a) Süsteem Bi|EMImBF₄ on ideaalselt polariseeritav potentsiaalivahemikus -2 kuni +0,4 V.
- (b) Süsteemi piirpinnal ei teki adsorptsiooni käigus anioonide või katioonide suurt pindliiga, millele viitab ka arvutuskeemiliselt leitud ionipaari seosenergia (-360 kJ/mol) ja ionipaari pinnaga seostumise energia (-60 kJ/mol).
- (c) SEIRA spektrid erinevatel potentsiaalidel viitavad süsteemi mahtuvuslikule käitumisele, mida põhjustab ionide mitmekihiline adsorptsioon elektroodile.
- (d) Mahtuvuse miinimumi teke metall|ioonvedelik süsteemide puhul [17, 27] on seletatav pindkihis olevate katioonide konformatsioonilise muutuse referentspotentsiaalil positiivsematel potentsiaalidel.
- (e) Referentspotentsiaalil mõõdetud valguse polarisatsiooni erinevuste SEIRA spekter viitab adsorbeerunud ionse vedeliku konformatsioonilisele mitmekesisusele ning aniooni tugevamale interaktsioonile piirpinnaga, mida kinnitavad ka arvutuslikult määratud väga erineva struktuuri kuid sarnase seoseenergiaga konformatsioonid.

Antud tulemused seletavad ka elektrilise kaksikkihi mahtuvuse vähest sõltuvust potentsiaalst. Mahtuvuse kasv miinimumist katoodsematel või anoodsematel potentsiaalidel on põhjustatud elektrilise kaksikkihi paksuse suurenemisest, samas toimub iga uue kihi adsorptsioon juba eelneva kihi pinnale, mistõttu on mõju mahtuvusele eksponentsiaalselt kahanev sõltuvalt juba olemasolevast adsorbeerunud ionide kihist. Pinnalaengu absoluutväärtuse muutusega kaasneb aga adsorbeerunud kihtide laenguline ümberjaotumine. Väikeste veelisandite tugev mõju süsteemi elektrokeemiale on seletatav vee koondumisega ionse vedeliku pindkihtidesse. Kuna EMImBF₄ on aprotoonine elektrolüüt, siis aitab vesi paradada ionse vedeliku juhtivuslikke omadusi ning vähendada pindkihi viskoossust. Vee mõju võib aidata vähendada võimalikult suure tööelektroodi kasutamine ning võimalikult väikese ionse vedeliku koguse kasutamine. Kuigi antud töö käigus mõõdeti ka Bi|EMImBF₄ süsteemi impedantsi, ei ole vastavaid tulemusi vee mõju tõttu esitatud.

Täpsemaks orientatsiooniliseks ning pindkihi analüüsiks oleks vaja sama süsteemi uurida ka SNIFTIR ja SER spektroskoopia meetoditega. Mahtuvusliku käitumise uurimiseks oleks vaja elektrokeemilise impedantsi mõõtmised läbi viia ultravaakumi tingimustes.

5. Kokkuvõte

Kasutades tsüklilist voltamperomeetriat, SEIRA spektroskoopiat ning kvantkeemilist klasterarvutusmeetodit uuriti vismut|1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraadi (Bi|EMImBF_4) süsteemi elektrokeemilisi omadusi ning nende sõltuvust ionse vedeliku puhtusest, potentsiaalset põhjustatud muutusi elektrilises kaksikkihis ning gaasifaasist adsorbeeruvate ionide ja ionpaaride geomeetria ning adsorptsioonienergiat. Lisaks vaadeldi vee lisanditest tulenevaid reaktsioone piirpinnal, määrati süsteemi elektrokeemiline aken ning tehti kindlaks seda piiravad faradiprotsessid.

SEIRA spektroskoopia meetodil uuriti erinevatel sadestusmeetoditel sadestatud, erinevatele aluspindadele sadestatud ning erineva kihipaksusega vismuti nanokilede omadusi. Samuti vaadeldi p- ja s-polariseeritud valgusega mõõdetud spektrite erinevust ning täheldati vismuti puhul abnormaalset s-polariseeritud valgusega mõõdetud spektri intensiivsust ja kuju, võrrelduna mündimetallidega, mis võib tuleneda erinevatest kvantefektidest vismuti nanokiledes.

Klasterarvutusmeetodi sobivust ionsete vedelike adsorptsioonigeomeetria ning energia arvutamiseks vaadeldi gaasifaasilisel ionide või ionpaaride adsorptsioonil monokristalse vismuti klastril. Täiendavalt uuriti erinevate DFT funktsionaalide ning baasifunktsioonide rakendatavust adsorptsioonienergia ja geomeetria arvutamiseks. Leiti adsorbeerunud ionpaaride jaoks teoreetilised infrapuna spektrid ning korreleeriti vastavaid tulemusi eksperimentaalsete SEIRA ja ATR spektritega.

Töö tulemusena täiendati oluliselt kasutuselolevat SEIRAS mõõtmistehnikat ionsete vedelike jaoks, tehti kindlaks vee mõju Bi|EMImBF_4 elektrokeemilisele süsteemile ning loodi alused ionsete vedelike uurimiseks klasterarvutusmeetodiga. Leiti korrelatsioon eksperimentaalsete ja arvutuslike süsteemide vahel ning pakuti välja mudel elektrilisest potentsiaalset põhjustatud ionpaaride adsorptsiooni ning Bi|EMImBF_4 süsteemi elektrilise kaksikkihi kirjeldamiseks.

**Adsorption study of bismuth|1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate interface
by means of *in situ* spectroelectrochemistry and *ab initio* density functional theory
calculations**

Ove Oll

Summary

Cyclic voltammetry, SEIRA spectroscopy and quantum chemical cluster calculation methods were applied to investigate the spectroelectrochemical and gas phase adsorption properties of the Bi|EMImBF₄ interface. The system dependence of the properties of the interface on the water concentration, resulting interfacial reactions and faradaic reactions that limit the electrochemical window and region of ideal polarizability were also investigated.

Different substrates, deposition methods and thin film thicknesses were evaluated for suitability in the case of SEIRA spectroscopy. The effects of using p- and s-polarized light were also investigated and it was found that the behavior of bismuth is abnormal compared to coin metals in the case of s-polarized light. The s-polarized spectra of the Bi|EMImBF₄ interface are found to be much more intensive than their p-polarized counterparts. Such differences could be explained by quantum effects of bismuth thin films.

Quantum chemical computation methods were used for the evaluation of applying cluster computation methods to study the adsorption of ions and ionic pairs on monocrystalline bismuth surfaces. The suitability of different DFT functionals and basis sets were also investigated to determine their applicability to calculate adsorption geometries and energies. Finally, theoretical infrared spectra of adsorbed ionic pairs were calculated and correlated with the results of experimental SEIRA and ATR spectra.

As a direct result of this work, the experimental technique applied for the study of SEIRA spectroscopy was significantly improved for measurements in ionic liquids. Also, the first steps were taken for the evaluation of ionic liquid adsorption by means of quantum chemical cluster calculations. A correlation was found between the theoretical and experimental spectra of the Bi|EMImBF₄ interface and a model was proposed for the structure of the electrical double layer and potential induced ionic pair adsorption.

7. Viited

- [1] F. Endres, S. Z. El Abedinw, Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2101–2116.
- [2] K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. *Fluid Phase Equilibria* 219 (2004) 93–98.
- [3] H. Kurig, Electrical double-layer capacitors based on ionic liquids as electrolytes. *Dissertationes chimicae Universitatis Tartuensis* 112, Tartu, 2011, 35-56.
- [4] Y. Jeon, J. Sung, D. Kim, C. Seo, H. Cheong, Y. Ouchi, R. Ozawa, H. Hamaguchi, Structural Change of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + Water Mixtures Studied by Infrared Vibrational Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 923-928.
- [5] A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 2884–2891.
- [6] T. P. T. Pham, C. Cho, Y. Yun, Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. *Water Research* 44 (2010) 352–372.
- [7] B. J. Welch, R. A. Osteryoung, Electrochemical studies in low temperature molten salt systems containing aluminium chloride. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 118 (1981) 455-466.
- [8] R. J. Soukup-Hein, M. M. Warnke, D. W. Armstrong, Ionic Liquids in Analytical Chemistry. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2 (2009) 145–168.
- [9] S. Rivera-Rubero, S. Baldelli, Influence of Water on the Surface of the Water-Miscible Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: A Sum Frequency Generation Analysis. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 15499-15505.
- [10] I. Billard, G. Marcou, A. Ouadi, A. Varnek, In Silico Design of New Ionic Liquids Based on Quantitative Structure-Property Relationship Models of Ionic Liquid Viscosity. *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 93–98.
- [11] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanc, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature Letters* 439 (2006) 831-834.

- [12] A. W. Taylor, K. R. J. Lovelock, A. Deyko, P. Licence, R. G. Jones, High vacuum distillation of ionic liquids and separation of ionic liquid mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 1772–1783.
- [13] C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott, H. Weingärtner, How Polar Are Ionic Liquids? Determination of the Static Dielectric Constant of an Imidazolium-based Ionic Liquid by Microwave Dielectric Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17028–17030.
- [14] T. Sato, G. Masuda, K. Takagi, Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3603–3611.
- [15] S. Zahn, B. Kirchner, Validation of Dispersion-Corrected Density Functional Theory Approaches for Ionic Liquid Systems. *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 8430–8435.
- [16] R.W. Berg, Raman Spectroscopy and Ab-Initio Model Calculations on Ionic Liquids. *Monatshefte für Chemie*. 138 (2007) 1045–1075.
- [17] L. Siinor, Adsorption kinetics of ions at Bi single crystal planes from aqueous electrolyte solutions and room-temperature ionic liquids. *Dissertationes chimicae Universitatis Tartuensis* 96, Tartu, 2010, 27–35.
- [18] H. Kurig, 1-Etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraadi kasutamine elektrilise kaksikkihi kondensaatori elektrolüüdina. *Magistritöö*. Tartu, 2009.
- [19] L. Siinor, C. Siimenson, V. Ivaništšev, K. Lust, E. Lust, Influence of cation chemical composition and structure on the double layer capacitance for Bi(111)|room temperature ionic liquid interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 668 (2012) 30–36.
- [20] D.C. Grahame, The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chem. Rev.* 41 (1947) 441–501.
- [21] H. Helmholtz, Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-electrischen Versuche. *Annalen der Physik* 165 (1853) 211–233.
- [22] M. Gouy, Sur La Constitution De La Charge Electrique A La Surface D'un Electrolyte. *J. de Phys.* 4 (1910) 457–468.
- [23] D. L. Chapman, A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philosophical Magazine* 25 (1913) 475–481.
- [24] O. Stern, Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht. *Z. Electrochem.* 30 (1924) 508.

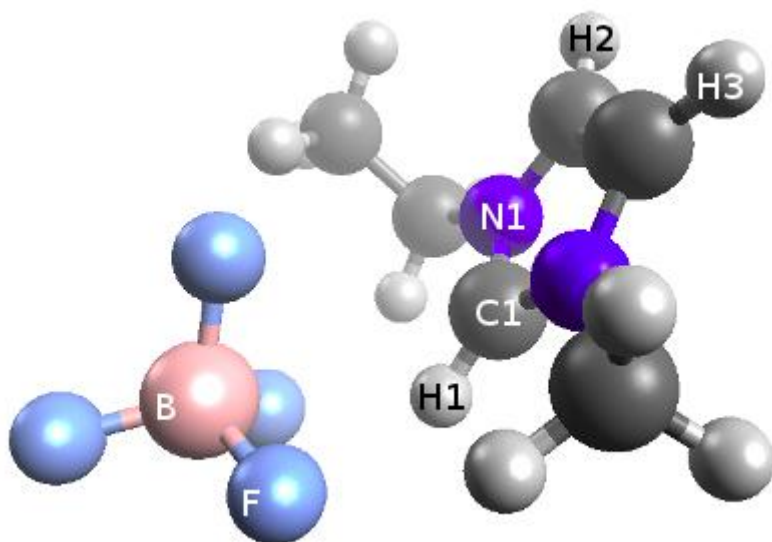
- [25] S. P. Ong, O. Andreussi, Y. Wu, N. Marzari, G. Ceder, Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids from Molecular Dynamics and Density Functional Theory Calculations. *Chem. Mater.* 23 (2011) 2979–2986.
- [26] S. Yoshimoto, R. Taguchi, R. Tsuji, H. Ueda, K. Nishiyama, Dependence on the crystallographic orientation of Au for the potential window of the electrical double-layer region in imidazolium-based ionic liquids. *Electrochemistry Communications* 20 (2012) 26–28.
- [27] S. Baldelli, Surface Structure at the Ionic Liquid-Electrified Metal Interface. *Accounts Of Chemical Research* 41 (2008) 421-431 .
- [28] W. Zhou, S. Inoue, T. Iwahashi, K. Kanai, K. Seki, T. Miyamae, D. Kim, Y. Katayama, Y. Ouchi, Double layer structure and adsorption/desorption hysteresis of neat ionic liquid on Pt electrode surface — an in-situ IR-visible sum-frequency generation spectroscopic study. *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 672–675.
- [29] R. Hagiwara, Y. Ito, Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions. *Journal of Fluorine Chemistry* 105 (2000) 221–227.
- [30] N. Nanbu, Y. Sasaki, F. Kitamura, In situ FT-IR spectroscopic observation of a room-temperature molten salt|gold electrode interphase. *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 383.
- [31] N. Nanbu, Y. Sasaki, F. Kitamura, K. Fusao, In Situ SEIRAS Study of Room-temperature Ionic Liquid|Gold Electrode Interphase. *Electrochemistry* 73 (2005) 610-613.
- [32] K. Ashley, S. Pons, Infrared Spectroelectrochemistry. *Chem. Rev.* 88 (1988) 673.
- [33] T. Romann, Preparation and surface modification of bismuth thin film, porous, and microelectrodes. *Dissertationes chimicae Universitatis Tartuensis* 93, Tartu, 2010, 30-40.
- [34] T. Romann, M. Väärtnõu, A. Jänes, E. Lust, In situ infrared spectroscopic characterization of a bismuth–ethanol interface. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 8166–8171.
- [35] M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, Y. Nishikawa, Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy: The Origin of the Absorption Enhancement and Band Selection Rule in the Infrared Spectra of Molecules Adsorbed on Fine Metal Particles. *Applied spectroscopy* 47 (1993) 1497-1502.

- [36] M. Osawa, Dynamic Processes in Electrochemical Reactions Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRAS). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 70 (1997) 2861-2880.
- [37] R. F. Aroca, D. J. Ross, Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy. *Focal Point* 58 (2004) 324A-338A.
- [38] R. G. Greenler, Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques. *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 310-315.
- [39] M. Moskovits, Surface selection rules. *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 4408-4416.
- [40] C. Aliaga, C. S. Santos, S. Baldelli, Surface chemistry of room-temperature ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 3683–3700.
- [41] V. Ivaništšev, R. R. Nazmutdinov, E. Lust, Density functional theory study of the water adsorption at Bi(111) electrode surface. *Surface Science* 604 (2010) 1919–1927.
- [42] E. Rauls, S. Blankenburg, W.G. Schmidt, DFT calculations of adenine adsorption on coin metal (110) surfaces. *Surface Science* 602 (2008) 2170–2174.
- [43] J. M. Delgado, R. Blanco, J. M. Orts, J. M. Pérez, A. Rodes, Glycolate adsorption at gold and platinum electrodes: A theoretical and in situ spectroelectrochemical study. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 2055–2064.
- [44] J. M. Delgado, R. Blanco, J. M. Orts, J. M. Pérez, A. Rodes, DFT and In-Situ Spectroelectrochemical Study of the Adsorption of Fluoroacetate Anions at Gold Electrodes. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 989–1000.
- [45] T.P.C. Klaver, M. Luppi, M.H.F. Sluiter, M.C. Kroon, B.J. Thijsse, DFT Study of 1,3 Dimethylimidazolium Tetrafluoroborate on Al and Cu(111)Surfaces. *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 14718–14730.
- [46] H. Valencia, M. Kohyama, S. Tanaka, H. Matsumoto, Ab initio study of EMIM-BF₄ crystal interaction with a Li(100) surface as a model for ionic liquid/Li interfaces in Li-ion batteries. *The Journal of Chemical Physics* 131 (2009) 244705.
- [47] H. Valencia, M. Kohyama, S. Tanaka, H. Matsumoto, Ab initio study of EMIM-BF₄ molecule adsorption on Li surfaces as a model for ionic liquid/Li interfaces in Li-ion batteries. *Phys. Rev. B* 78 (2008) 205402.

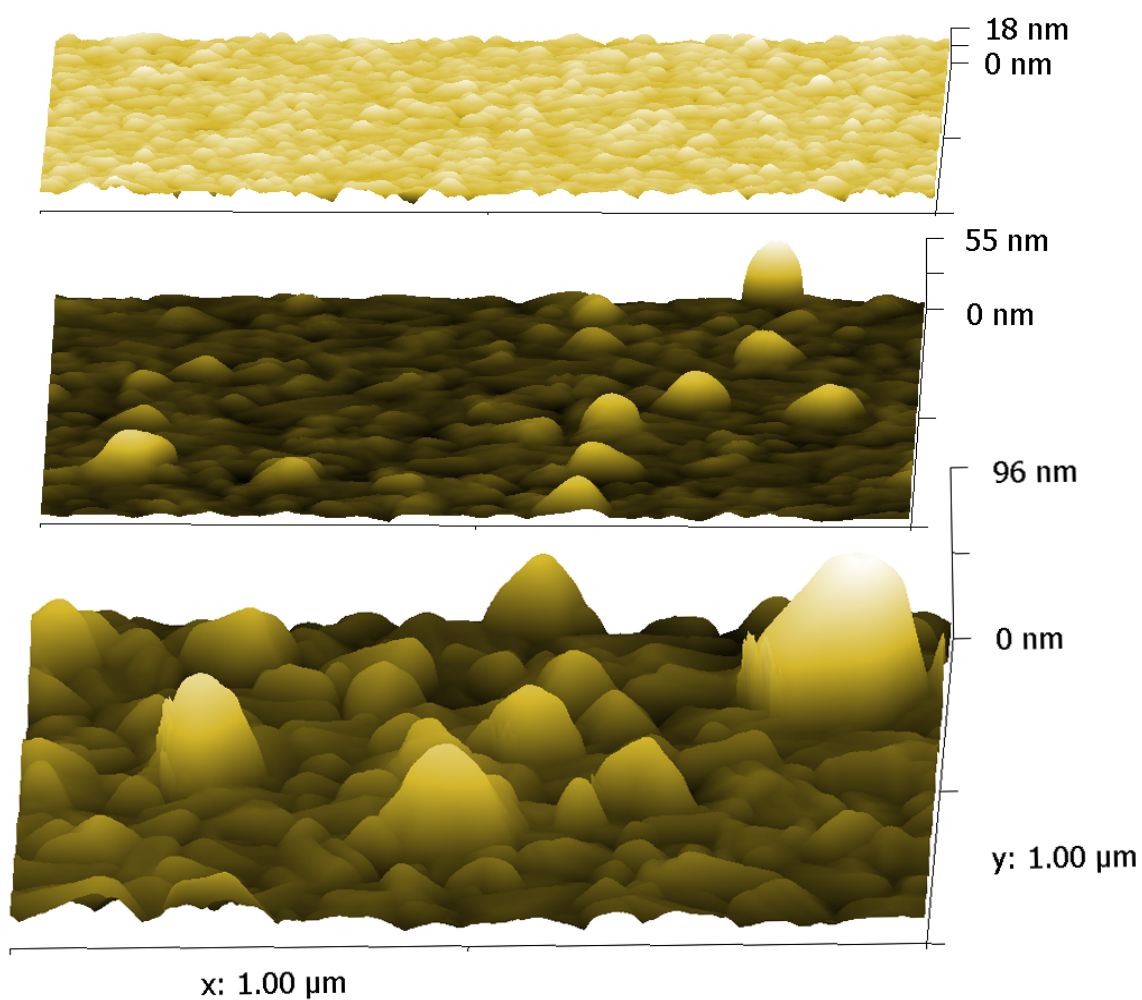
- [48] Y. Kunisada, H. Kishi, F. Dimas, M.Y. David, H. Nakanishi, H. Kasai, et al., Adsorption Properties of BF₄⁻ Anions on Graphene. *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 02.
- [49] M.H. Ghatee, F. Moosavi, Physisorption of Hydrophobic and Hydrophilic 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids on the Graphenes. *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 5626–5636.
- [50] T. Romann, E. Anderson, S. Kallip, H. Mändar, L. Matisen, E. Lust, Electroless deposition of bismuth on Si(111) wafer from hydrogen fluoride solutions, *Thin Solid Films* 518 (2010) 3690.
- [51] Gaussian 09, Revision A.1, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [52] A. Hamelin, T. Vitinov, E. Sevastyanov, A. Popov, The electrochemical double layer on sp metal single crystals: The current status of data. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 145 (1983) 225–264.
- [53] P. Hapiot, C. Lagrost, Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids. *Chem. Rev.* 108 (2008) 2238–2264.
- [54] A. J. Becke, A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [55] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* 37 (1988) 785.

- [56] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* 393 (2004) 51–57.
- [57] N. E. Heimer, R. E. Del Sesto, Z. Meng, J. S. Wilkes, W. R. Carper, Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids* 124 (2006) 84 – 95.

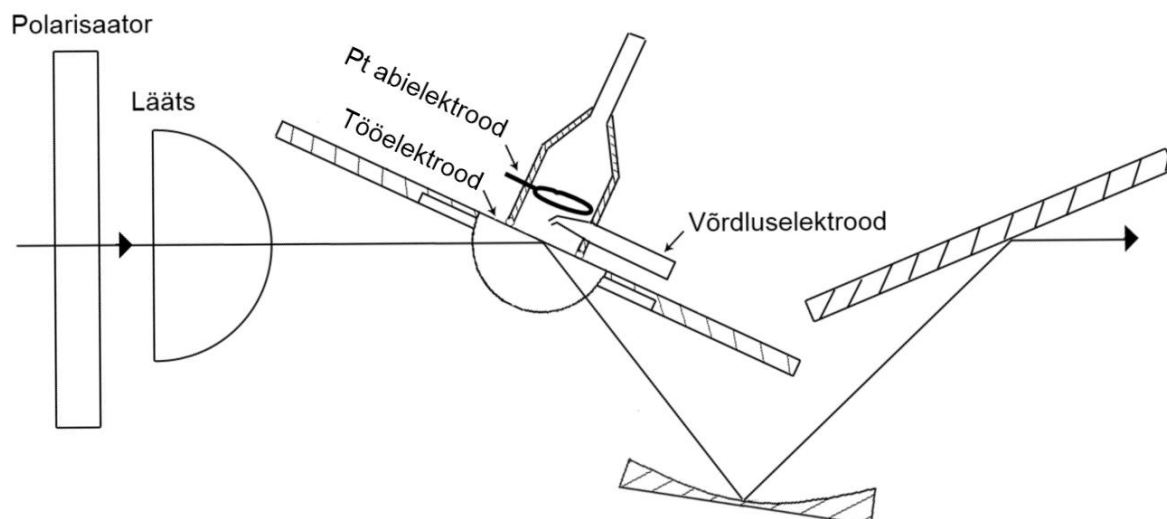
8. Lisad



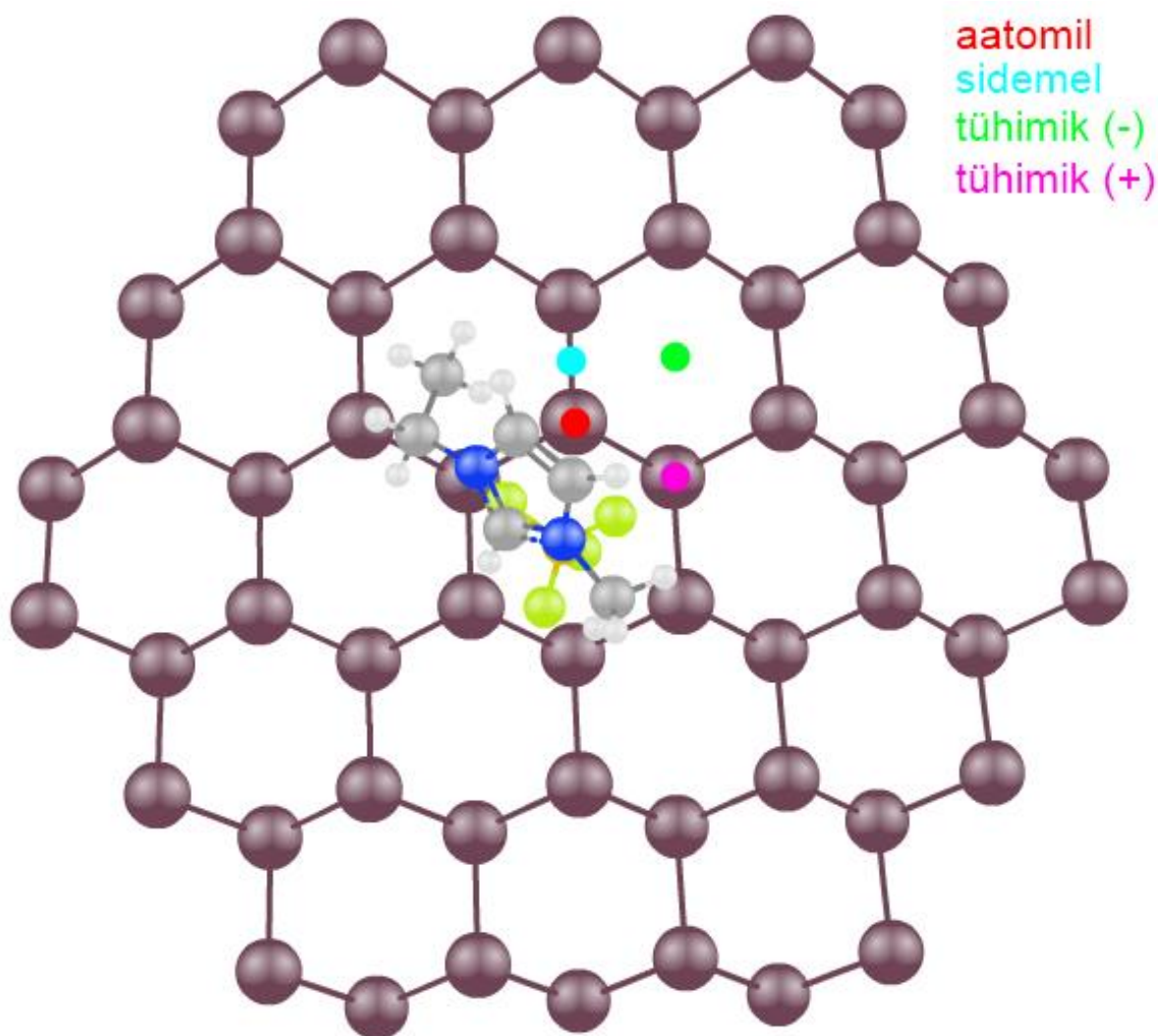
Joonis 1: Ioonpaari gaasifaasiline optimeeritud struktuur koos aatomite tähistusega.



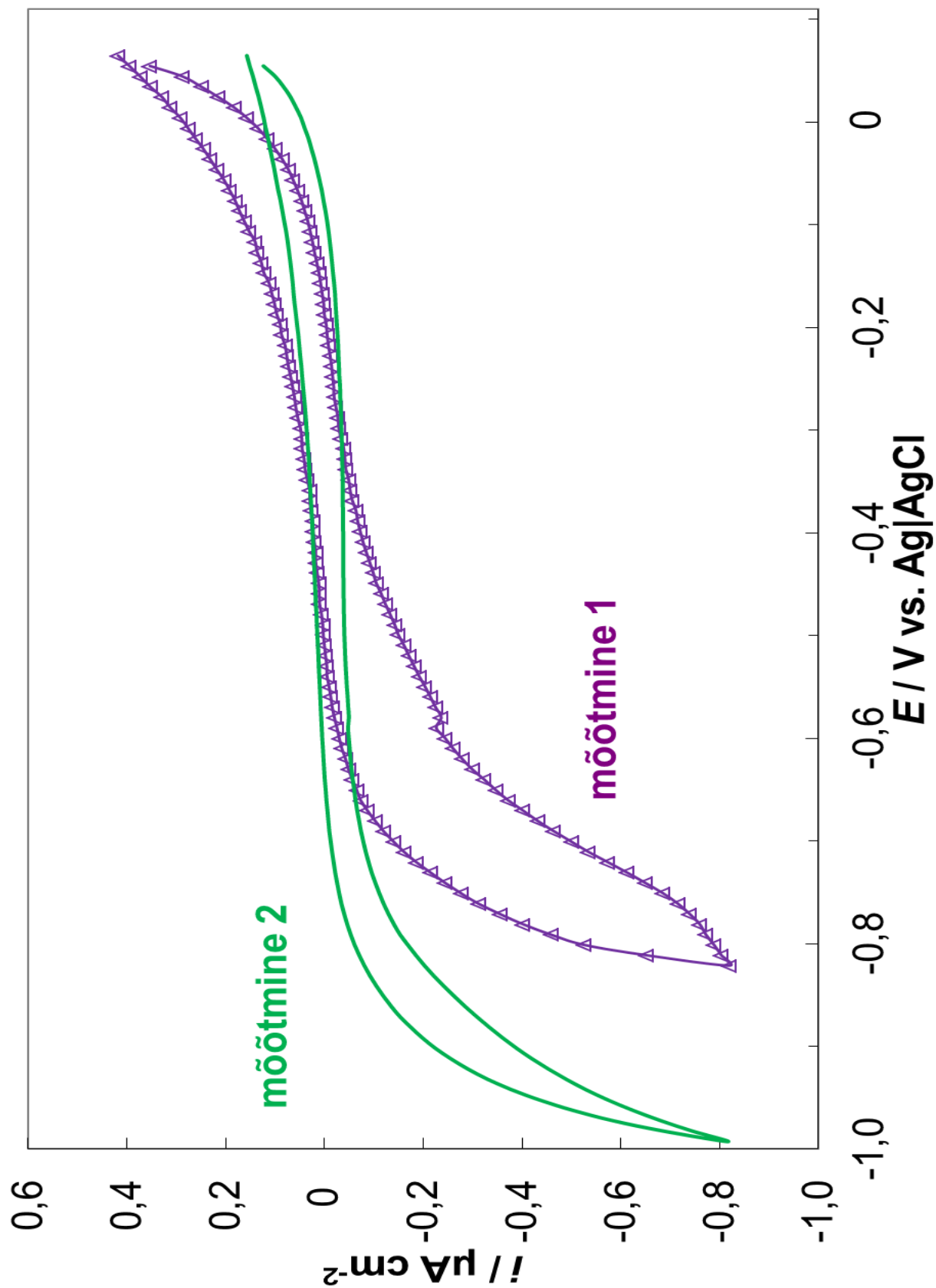
Joonis 2: AFM pinnaprofiilid klaasile sadestatud 10, 20 ja 30 nm keskmise paksusega nanokiledest.



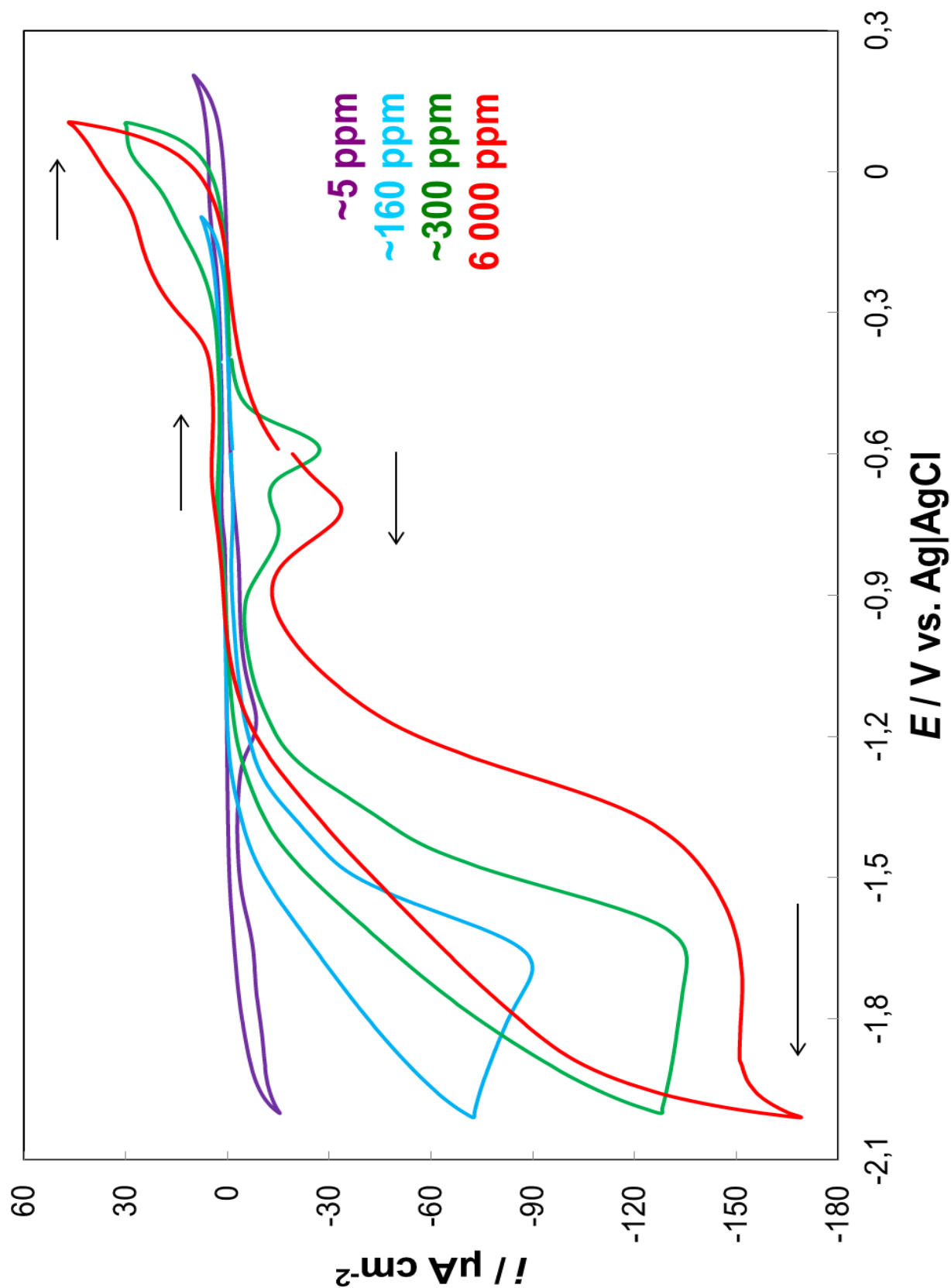
Joonis 3: SEIRAS mõõtesüsteemi ja elektrokeemilise raku üldskeem.



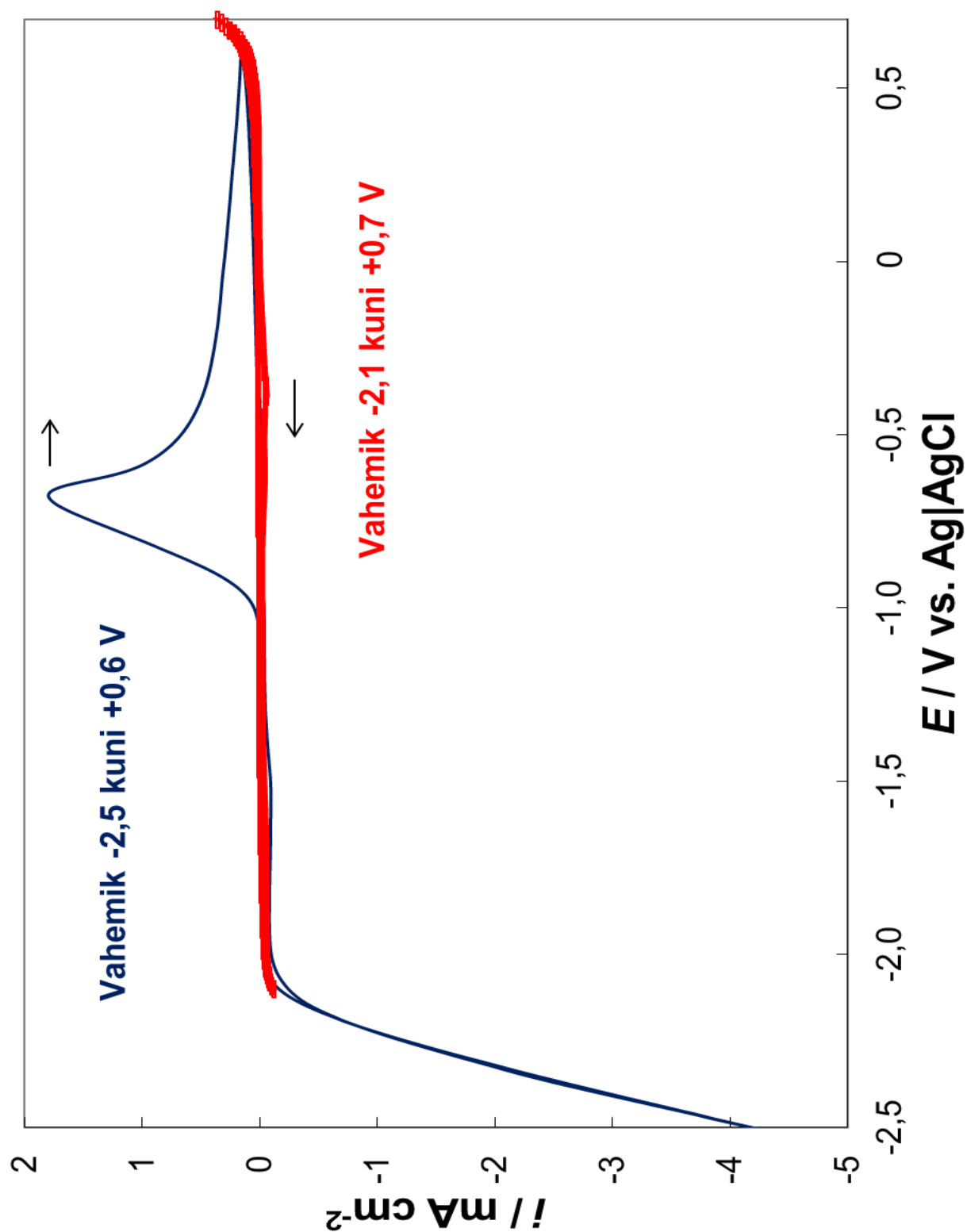
Joonis 4: Ioonpaar adsorbeerununa Bi_{54} klastril ning vaadeldud klastri sümmeetriatsentrid.



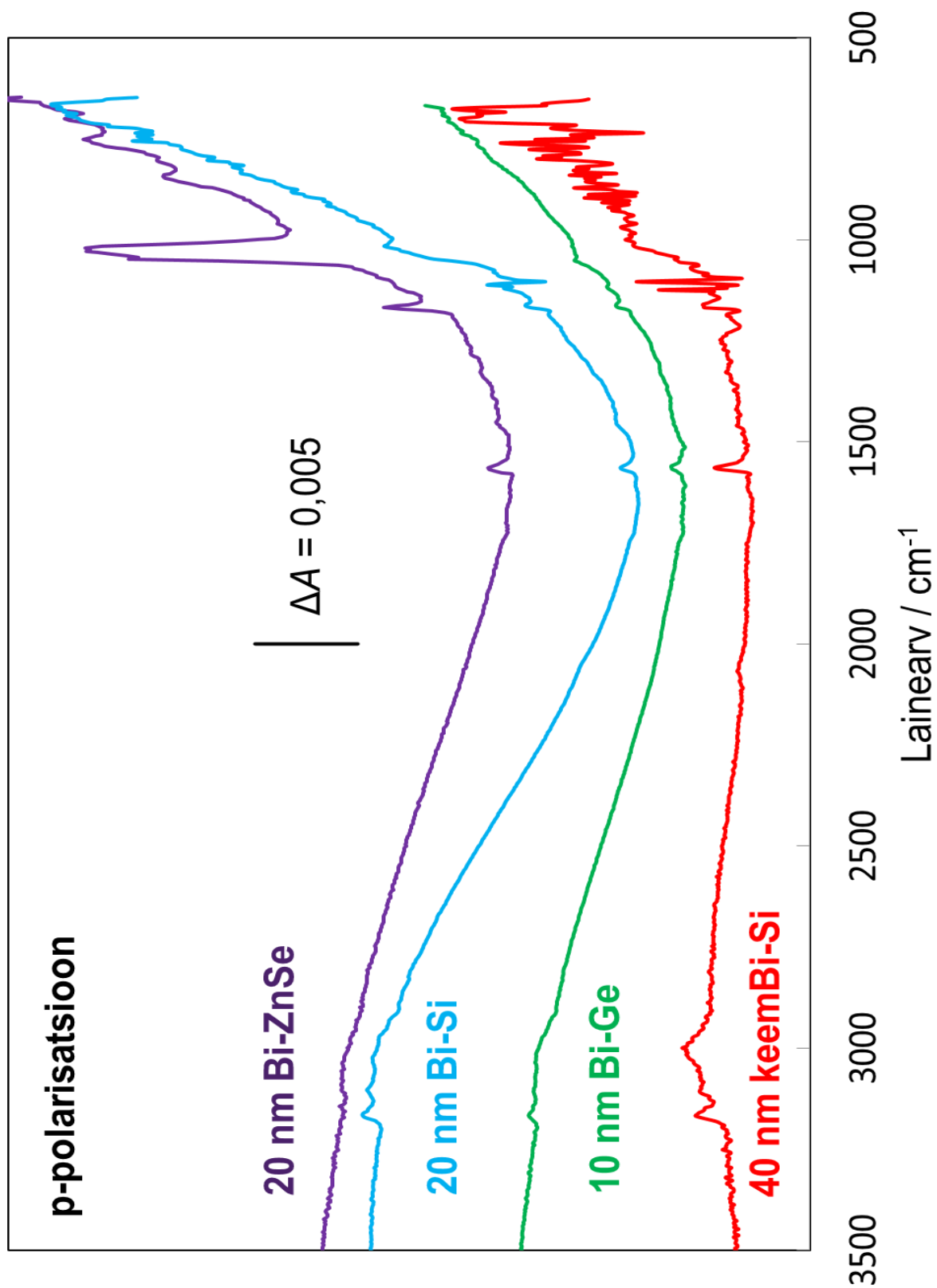
Joonis 5: Bi|EMImBF₄ süsteemi voltamperogrammid vahemikes -0,8 kuni +0,1 V (mõõtmine 1) ja -1 kuni +0,1 V (mõõtmine 2).



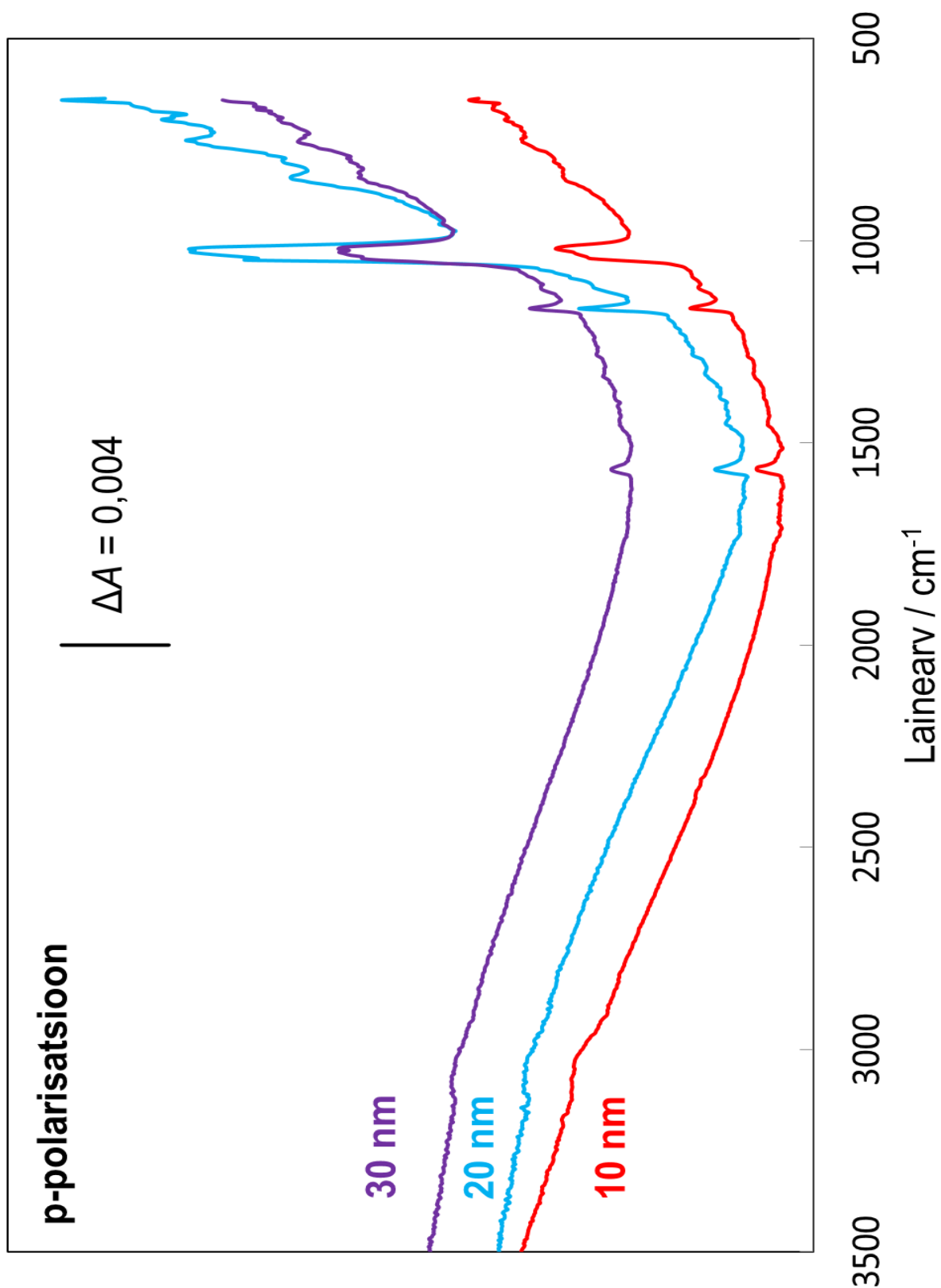
Joonis 6: Vee mõju hindamine tsüklilisele voltamperogrammile Bi|EMImBF₄ süsteemis. Erinevate värvidega on toodud hinnangud proovides sisalduva vee kontsentratsiooni kohta.



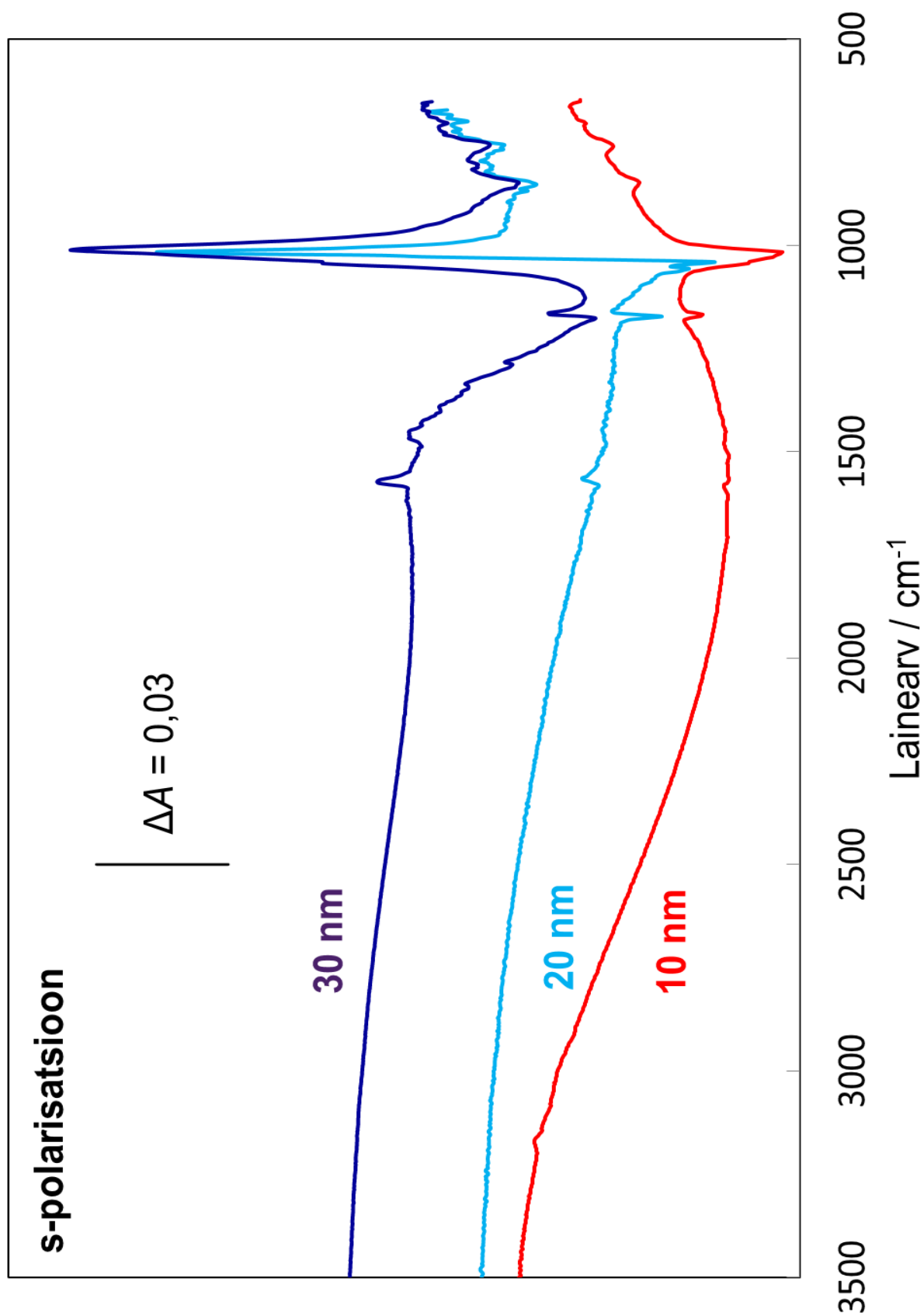
Joonis 7: Bi|EMImBF₄ süsteemi elektrokeemilise akna määramine.



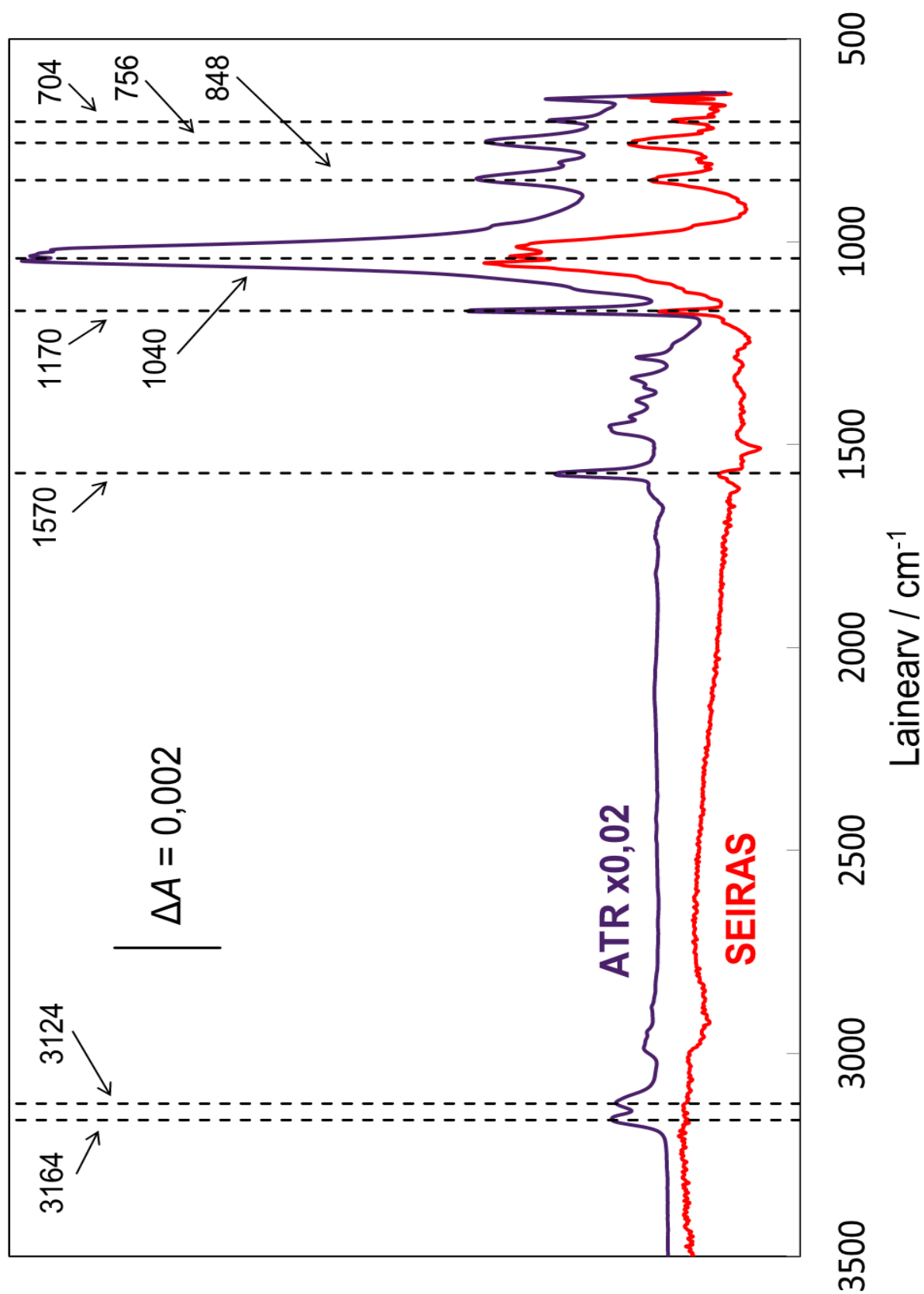
Joonis 8: Erinevatele substraatidele ning erinevate sadestamismeetoditega saadud vismuti nanokilede SEIRA spektrite võrdlus süsteemis Bi|EMImBF₄. Kõik spektrid on toodud potentsiaalil -2 V.



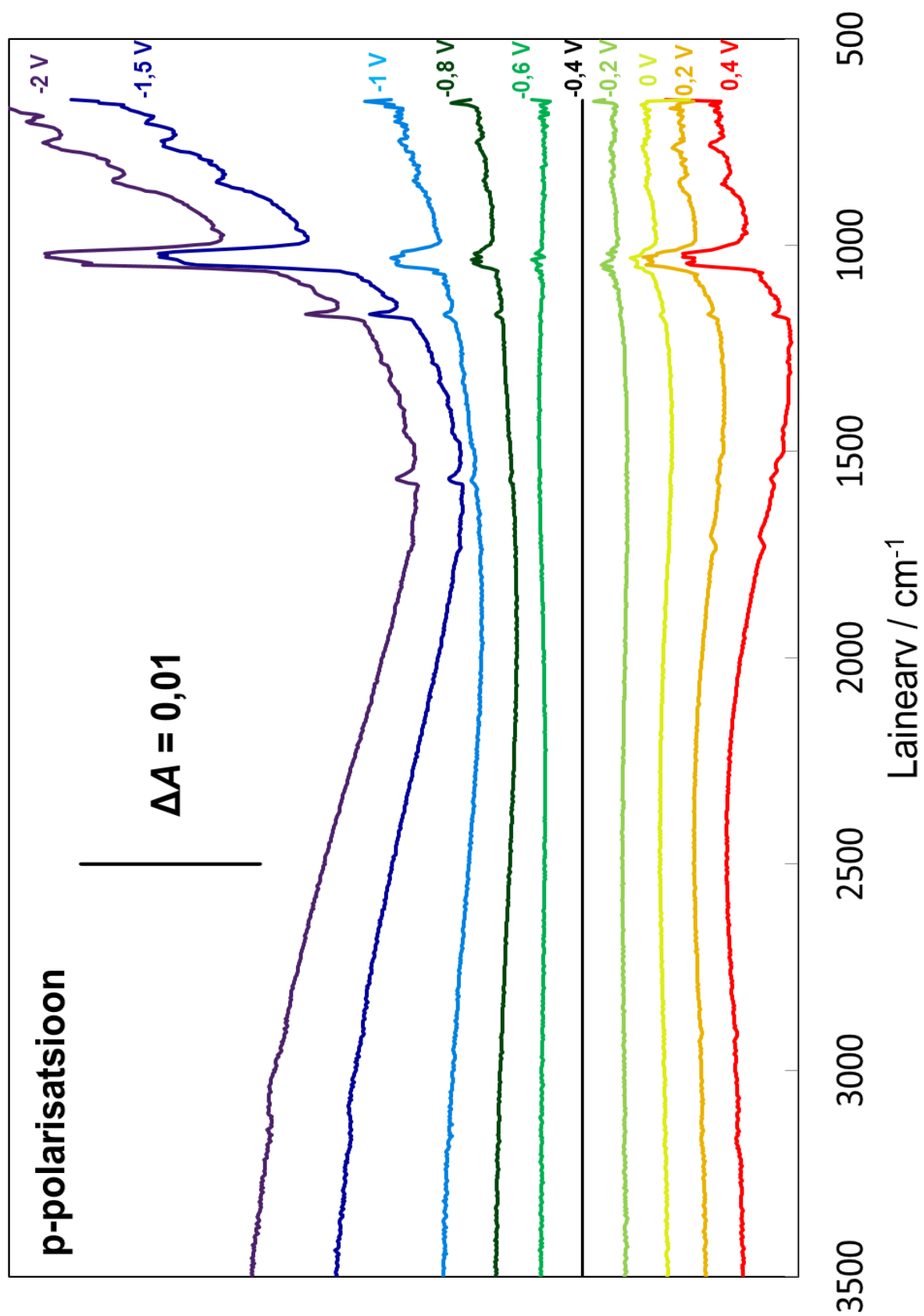
Joonis 9: Bi|EMImBF₄ süsteemi SEIRA spektrid ZnSe substraadile sadestatud erineva kihipaksusega nanokilede korral, toodud on spektrid potentsiaalil -2 V.



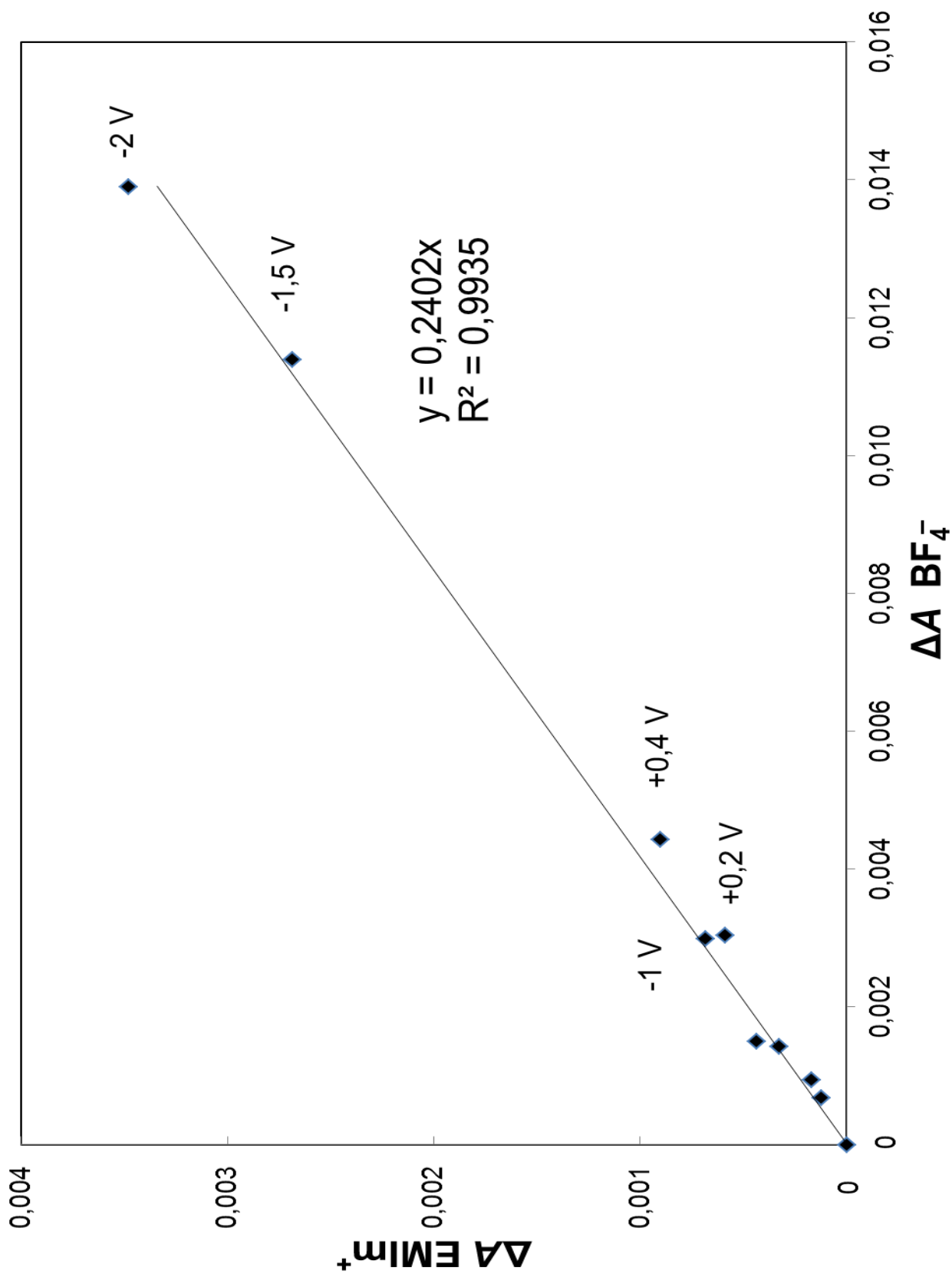
Joonis 10: Bi|EMImBF₄ süsteemi SEIRA spektrid ZnSe substraadile sadestatud erineva kihipaksusega nanokilede korral, toodud on spektrid potentsiaalil -2 V.



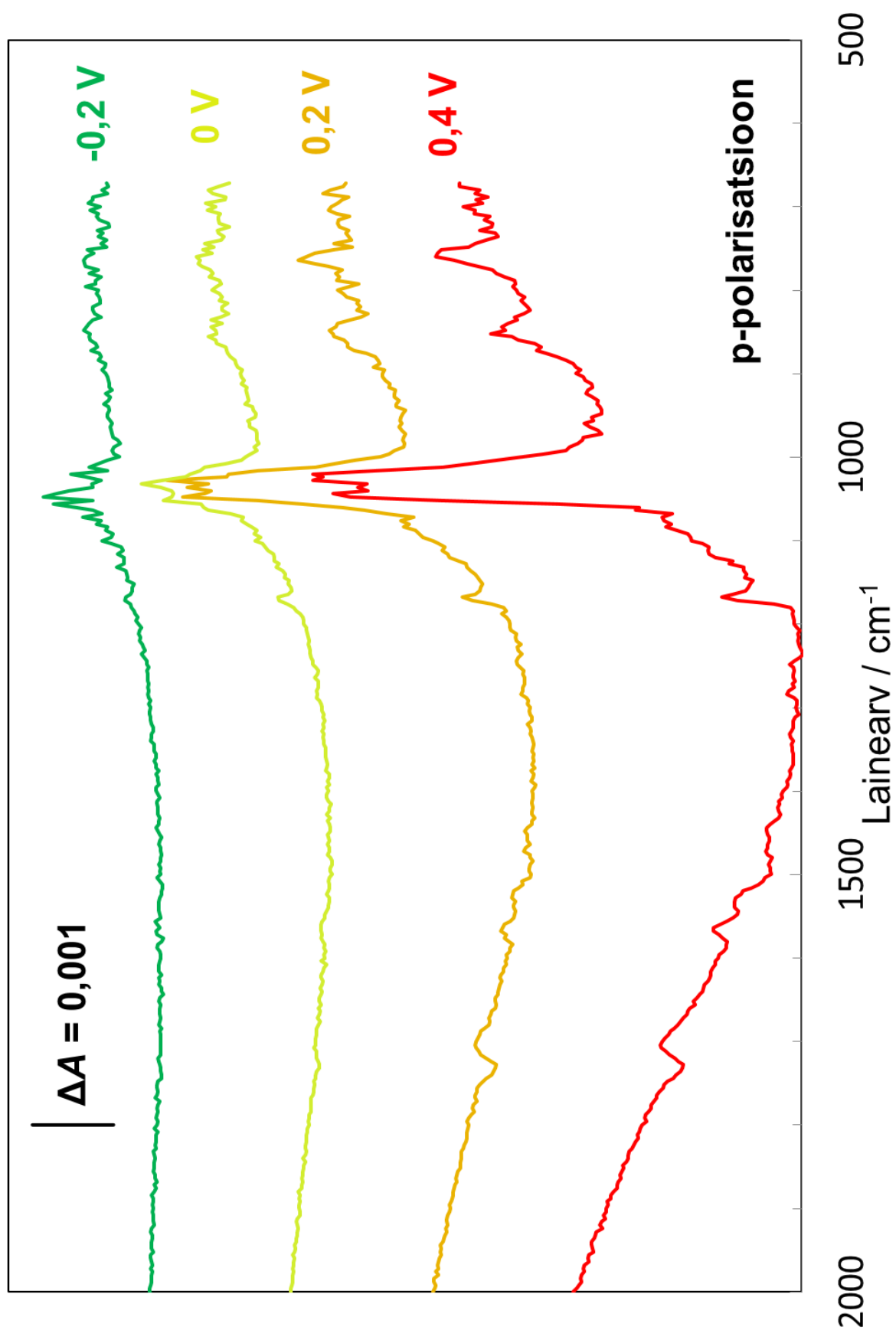
Joonis 11: Ioonse vedeliku ATR spektri ja potentsiaalil -0,4 V leitud valguse polarisatsiooni erinevuse spektrite võrdlus.



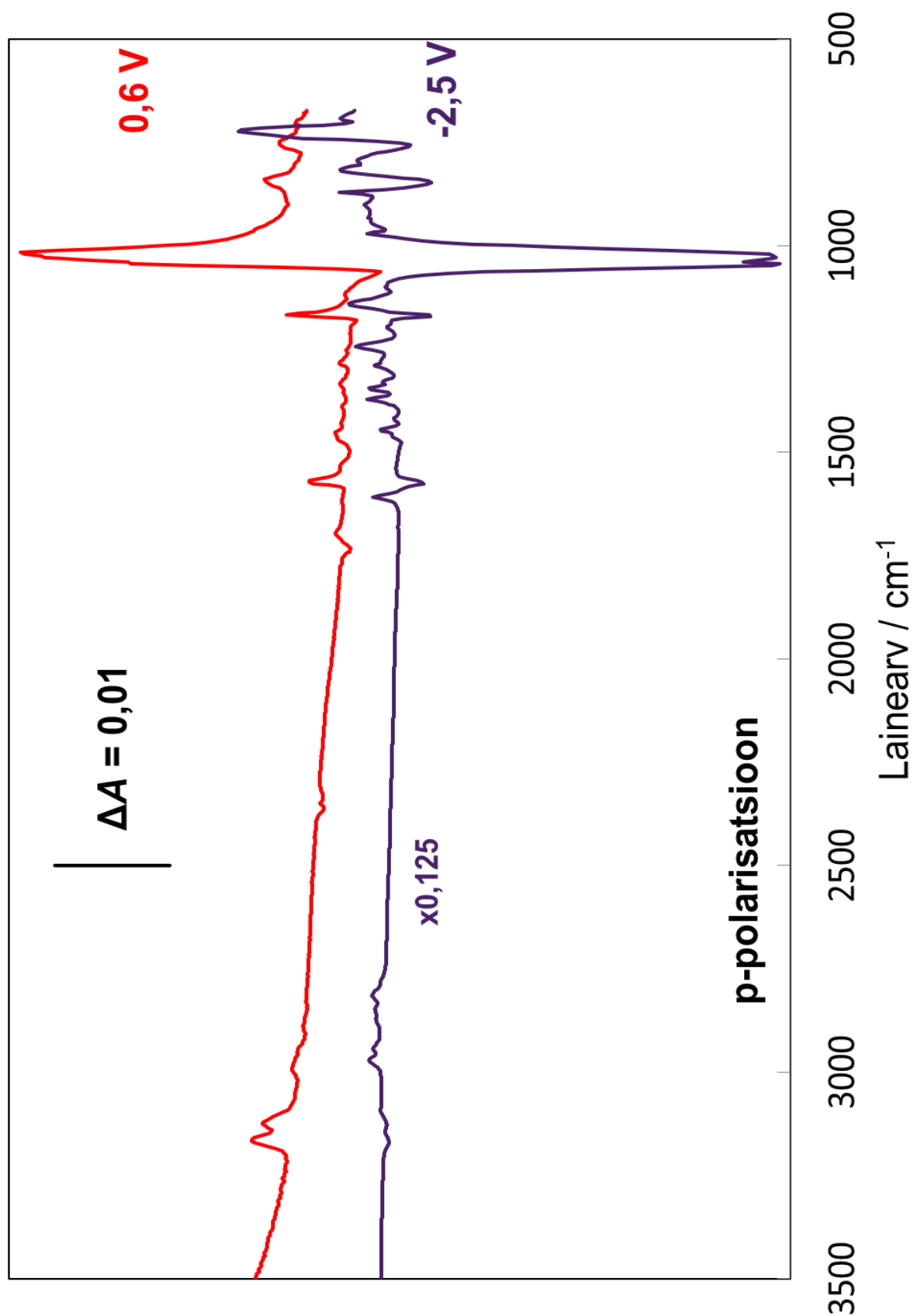
Joonis 12: P-polariseeritud valgusega mõõdetud SEIRA potentsiaalide erinevuse spekter ZnSe-le sadestatud 20 nm Bi korral. Referentspotentsiaal -0,4 V on tähistatud joonisel sirgega.



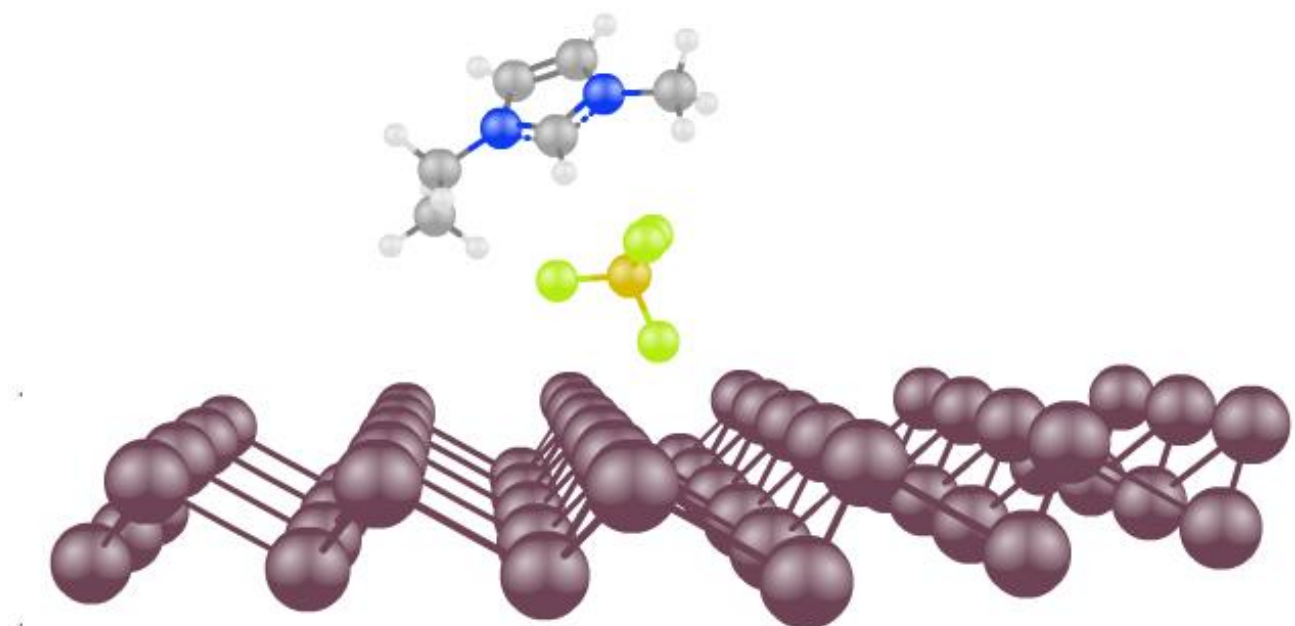
Joonis 13: Aniooni ja katiooni intensiivseimate neeldumismaksimumide võrdlus joonisel 8 toodud spektri põhal.



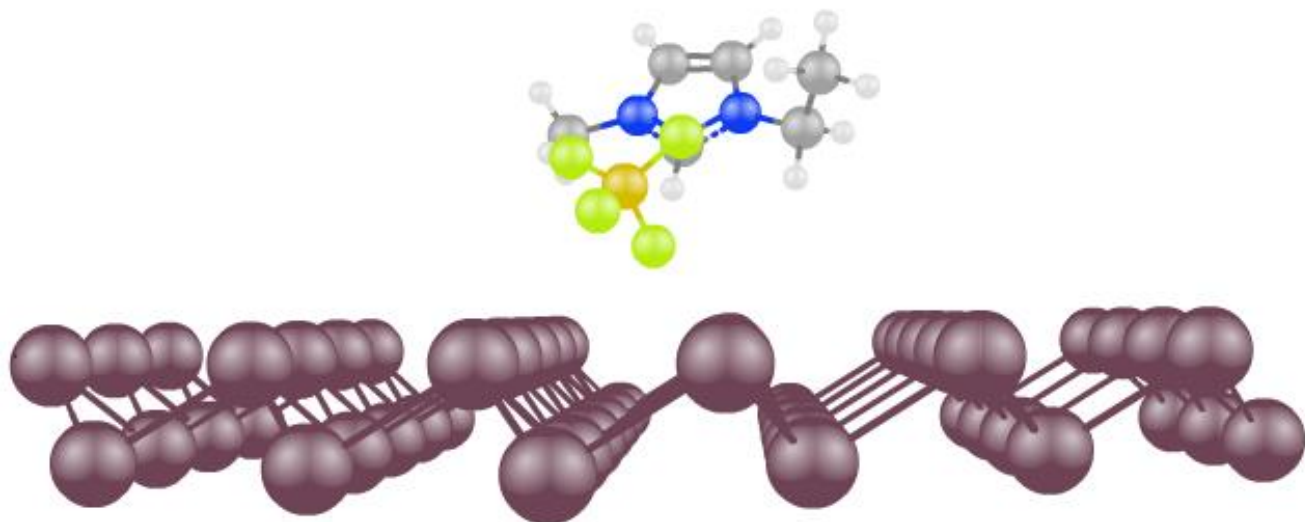
Joonis 14: Suurendus joonisel 8 toodud spektri referentspotentsiaalist anoodsematest spektrijoonetest.



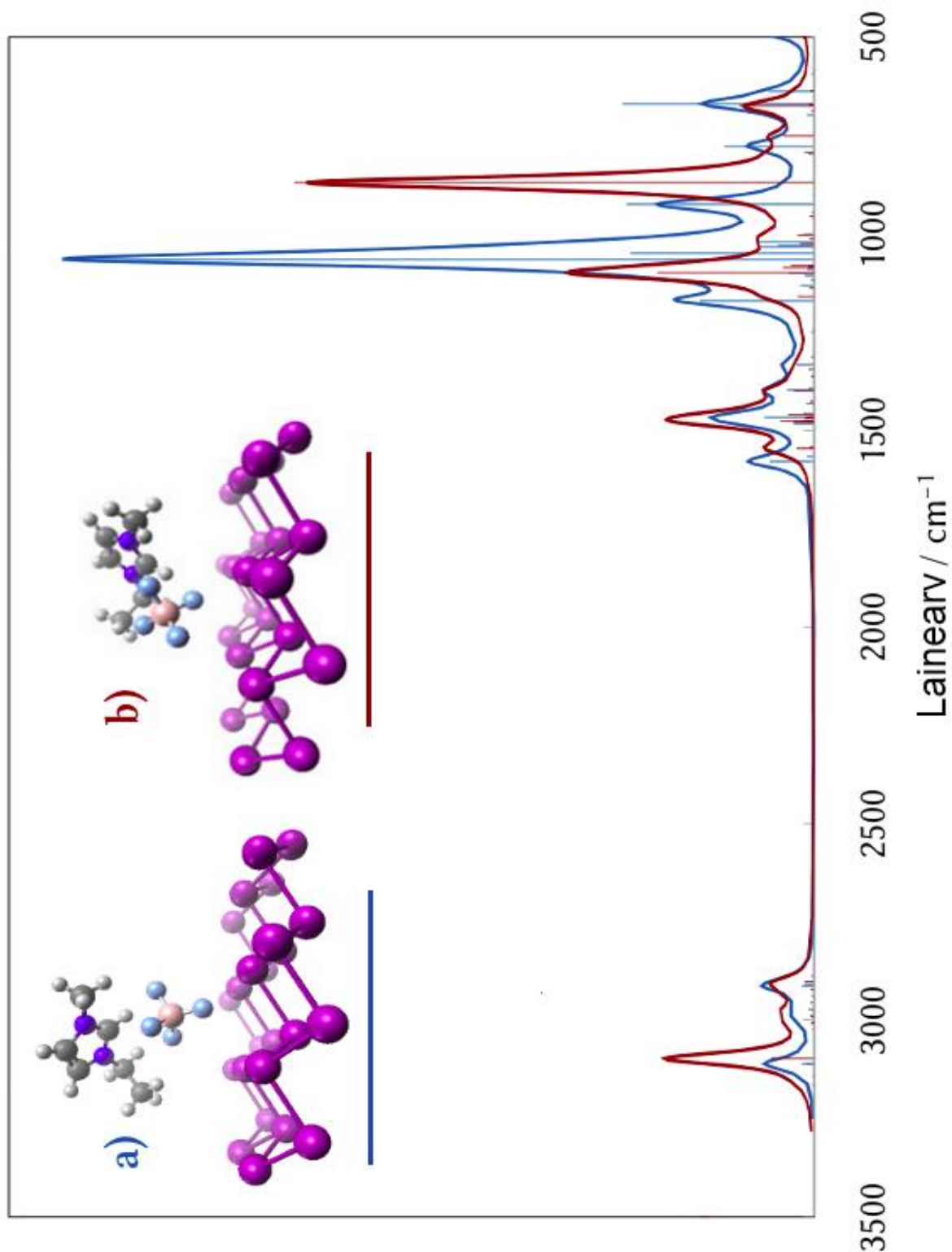
Joonis 15: P-polarisatsiooni spekter Bi|EMImBF₄ elektrokeemilisest aknast väljaspool olevatest potentsiaalidest (ZnSe substraat, 20 nm Bi).



Joonis 16: EMImBF₄ ioonpaari adsorptsioonigeomeetria Bi₅₄ klastril number 1.



Joonis 17: EMImBF₄ ioonpaari adsorptsioonigeomeetria Bi₅₄ klastril number 2.



Joonis 18: CAM-B3LYP tasemel arvutatud ionpaaride adsorbeerunud struktuuride teoreetiline infrapunase spektroskoopia spekter (6-311G ja Lanl2DZ(dp) baasifunktsioonid, Bi_{24} klaster). Teoreetilise spektri piigid on läbikorrutatud lineaarse skaleerimisfaktoriga 0,95 ning viidud Loentzi funktsioonide kujule piigi laiusega 20 cm^{-1} . a) orientatsioon 1; b) orientatsioon 2.

9. Publikatsioonid ja konverentsiettekanDED

1. V. Ivaništšev, O. Oll, R. R. Nazmutdinov. A quantum chemical study of the interaction of ionic liquids with a Bi(111) surface. 13-th Session of the V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry; Astana, Kazakhstan, 23–27 April 2012, Nr. 1786.
2. T. Romann, O. Oll, P. Pikma, E. Lust. Abnormal infrared effects on bismuth thin film–EMImBF₄ ionic liquid interface. *Electrochemistry Communications* 23 (2012) 118-121.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina Ove Oll (sünnikuupäev: 15.03.90)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

1-ETÜÜL-3-METÜÜLIMIDASOOLIUM TETRAFLUOROBORAADI ADSORPTSIOONI
UURIMINE in situ INFRAPUNA SPEKTROELEKTROKEEMIA JA ab initio
TIHEDUSFUNKTSIONAALI TEOORIA MEETODITEL VISMUTI PIIRPINNAL,

mille juhendajateks on Vladislav Ivaništšev ja Tavo Romann,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 24.05.13